This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Oberlin College Library
JUN 25 1943

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**
vereinigt mit dem
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
begründet von **Johannes Stark**

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.50 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.20, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 6 — Ausgegeben im März 1943 — Nr. 1114. Printed in Germany — 44. Jahrgang

INHALT:

F. Möglich und R. Rompe, Nachruf für Karl Birus. S. 121–122.

Abhandlungen:

K. Birus †, F. Möglich und R. Rompe, Über einige die Kristallphosphore und Isolatoren betreffende Fragen. S. 122–129.

G. Schmitz, Integration der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung für die Quecksilberhochdruckbogensäule. S. 129–133.

H. Welker, Zur Elektronentheorie der Supraleitung. S. 134–138.

O. Schmidt, Die Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette. S. 139–150.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$ für Februar 1943. S. 151.

Zuschriften:

H. Hermann, Physikalische Bemerkungen zur Frage der Veränderlichkeit der Naturgesetze. S. 151.

Besprechungen:

R. Feldtkeller, Einführung in die Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik. S. 152.

G. Mahler, Physikalische Aufgabensammlung. S. 152.

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Bd. 22. S. 152.

Nachrichten: S. 152.

Angebote: S. 152.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Stadt Heilbronn a. N.

Einladung zu Bewerbungen um den Robert-Mayer-Preis

Die Stadt Heilbronn hat aus Anlaß des 100 jährigen Jubiläums der ersten Veröffentlichung des von dem Heilbronner Arzt Robert Mayer entdeckten Gesetzes von der Erhaltung der Energie bei der städtischen Gedenkfeier am Jahrestag seines Geburtstages, 25. November 1942, einen Robert-Meyer-Preis von jährlich 5000,– RM. gestiftet. Dieser Preis wird nach folgenden

Bestimmungen

verliehen:

Der Preis ist für die beste wissenschaftliche oder praktische Leistung des vergangenen Jahres im Bereich des Gesetzes von der Erhaltung der Energie ausgesetzt. Es kommen dafür ebensowohl Arbeiten aus dem Gebiete der Naturwissenschaft und der Technik, als auch solche aus geisteswissenschaftlichem Gebiet in Betracht. Bedingung ist, daß Ziel und Ergebnis der Arbeit in unmittelbarer und wesentlicher Beziehung zum Gesetz von der Erhaltung der Energie stehen, sei es, daß sie dieses Gesetz zum Ausgangspunkt hat, oder sich mit der Erforschung seines Geltungs- und Wirkungsbereiches befaßt, oder sein Anwendungsgebiet erweitert, oder die Energie selbst und ihre Beziehungen zu anderen Gegenständen der Naturerkenntnis betrifft. Die der Preisbewerbung zugrunde liegende Leistung kann sowohl in einer wissenschaftlichen Abhandlung, wie auch in der Erfindung oder Verbesserung von Instrumenten, Apparaten, Maschinen und sonstigen technischen oder chemischen Einrichtungen und Anlagen bestehen.

Preisbewerber können nur Reichs- und Volksdeutsche sein.

Die Bewerbungen sind spätestens bis 1. Mai beim Oberbürgermeister in Heilbronn einzureichen mit allen Unterlagen, die zur Beurteilung der Arbeit erforderlich sind, und zwar in doppelter Ausfertigung. Noch nicht gedruckte Arbeiten sind in Maschinenschrift vorzulegen. Auf Ersuchen des Oberbürgermeisters hat der Bewerber die für das Preisgericht weiter für notwendig gehaltenen Aufschlüsse zu geben. Der Bewerber hat keinen Anspruch auf Rückgabe der eingereichten Bewerbungsunterlagen.

Über die Zuerkennung des Preises entscheidet der Oberbürgermeister nach Anhörung eines Preisgerichts, an dem Vertreter von Wissenschaft und Technik beteiligt sind.

Die Zuerkennung des Preises erfolgt in der Regel am Jahrestag der erstmaligen Veröffentlichung der Entdeckung Robert Mayers, 31. Mai, — für dieses Jahr wird der Termin noch besonders bestimmt werden — in einer Festsitzung auf dem **Rathaus in Heilbronn.** Der Preisträger erhält eine Urkunde über die Preisverleihung. Er soll zur Empfangnahme der Urkunde und des Preises möglichst persönlich an der Festsitzung teilnehmen.

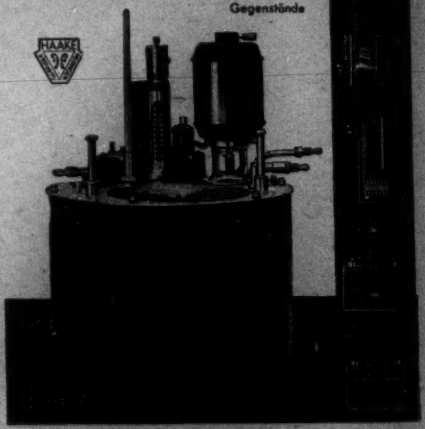
Die sonstigen Bestimmungen werden den Bewerbern auf Wunsch bekanntgegeben.

Ich lade hiemit zu Bewerbungen um den Robert-Mayer-Preis ein.

Den 24. Februar 1943.

Gültig
Oberbürgermeister
SA-Oberführer

Ultra-Thermostat
nach Höppler
Temperatur-Konstanz ± 0,005°
für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebrüder Haake MEDINGEN bei Dresden

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6 — 25. März 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 7 am 15. März 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

F. Möglich und R. Rompe, Nachruf für Karl Birus. S. 121.

Abhandlungen:

K. Birus †, F. Möglich und R. Rompe, Über einige die Kristallphosphore und Isolatoren betreffende Fragen. S. 122.

G. Schmitz, Integration der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung für die Quecksilberhochdruckbogensäule. S. 129.

H. Welker, Zur Elektronentheorie der Supraleitung. S. 134.

O. Schmidt, Die Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette. S. 139.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$ für Februar 1943. S. 151.

Zuschriften:

H. Hermann, Physikalische Bemerkungen zur Frage der Veränderlichkeit der Naturgesetze. S. 151.

Besprechungen. S. 152.

Nachrichten. S. 152.

Angebote. S. 152.

Karl Birus

Am 4. September 1942 ist Karl Birus vor Stalingrad gefallen bei dem Versuch, einen schwer verwundeten Kameraden zu bergen.

Aus Kamenz in Sachsen gebürtig, studierte Karl Birus in Leipzig Physik. Richtungweisend für seine wissenschaftliche Entwicklung waren vor allem P. Debye, W. Heisenberg und F. Hund, die in dem jungen, aufnahmefähigen Menschen eine mit großem Ernst gepaarte Leidenschaft für die physikalische Forschungsarbeit entwickelten. In Leipzig promovierte er auch, und zwar mit einer Arbeit über die „Struktur der Rayleigh-Streuung in reinen Flüssigkeiten", die er unter Leitung von Debye in dessen Institut angefertigt hatte. Auch nach seinem Weggang von Leipzig hat es ihn immer wieder in die Stadt seiner ersten Studien hingezogen, wo er besonders in F. Hund einen Mentor gefunden hatte, der ihm auch späterhin freundschaftlich verbunden blieb.

Seine Berufstätigkeit begann Karl Birus in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, wo er zum ersten Male mit den Problemen des festen Körpers, insbesondere mit den schwer verständlichen Eigenschaften der Kristallphosphore, in Berührung kam. Ein Austauschstipendium ermöglichte ihm einen zweijährigen Aufenthalt in Japan, wo er unter Nishinas Leitung Probleme der Kernphysik bearbeitete. Bei seiner Rückkehr nach Deutschland zeigte es sich, daß seine Liebe doch den schwierigen Problemen des Festkörpers galt, mit denen er sich dann ausschließlich beschäftigte. Auf Anregung von F. Hund verfaßte er eine umfangreiche kritische Würdigung der bisherigen Leistungen auf dem Gebiet der Kristallphosphore, deren Erscheinen er nicht mehr hat erleben können. Allen, die diese Arbeit gelesen haben, wird der Verlust klar sein, den der Tod von Karl Birus für seine

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Freunde und vor allem für die deutsche Wissenschaft bedeutet.

Karl Birus' soldatische und kameradschaftliche Haltung war nach dem Urteil seiner militärischen Vorgesetzten beispielgebend. Seine wissenschaftliche Haltung, die er bis in die letzten Tage seines jungen Lebens aufrecht erhielt, verdient in mindestens dem gleichen Maß das gleiche Prädikat. Auch nach erfolgter Einberufung Ende Januar 1942 und insbesondere während der Kämpfe um Stalingrad nahm er, ungeachtet aller technischen und menschlichen Schwierigkeiten, an der Beendigung einer Arbeit in brieflichen Diskussionen teil, die er mit den Unterzeichneten begonnen hatte. Diese nunmehr fertiggestellte Arbeit soll dem Gedächtnis unseres toten Kameraden in Ehrfurcht gewidmet sein.

F. Möglich, R. Rompe

ABHANDLUNGEN

Über einige die Kristallphosphore und Isolatoren betreffende Fragen[1])

Von K. Birus †, F. Möglich und R. Rompe

Die Quantenausbeute eines Kristallphosphors, gegeben durch das Verhältnis der Zahl der reemittierten zur Zahl der absorbierten Lichtquanten, ist kennzeichnend für seine Lumineszenzfähigkeit. Bei guten Leuchtstoffen erreicht sie den Wert von 0,5–0,7 und bei schlechten nimmt sie sehr kleine Werte an[2]). Das Studium der Quantenausbeute eines Kristallphosphors wird uns wesentliche Einblicke in den Aufbau des betreffenden Luminophors verschaffen können. So scheint z. B. die Tatsache, daß die Quantenausbeute zwar von der Größenordnung 1, aber doch von 1 merklich verschieden ist, ein Hinweis darauf zu sein, daß sie eng mit dem Aufbau des Leuchtstoffes verknüpft ist: in welcher Weise, soll neben anderem in der nachfolgenden Arbeit behandelt werden.

Bei den Luminophoren hat man sich bisher immer nur mit dem Bruchteil der auffallenden Lichtquanten beschäftigt, die wirklich absorbiert worden sind, und von dem, wie wir eben erwähnten, etwa das 0,7fache in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung umgewandelt wird. Demgegenüber pflegt man außer acht zu lassen, daß trotz einer im Grundgittergebiet enorm großen Absorption doch nur etwa 10–20 Proz. der auffallenden Strahlung wirklich absorbiert werden, während der Rest von 80–90 Proz. reflektiert wird[3]). Schon dieser sehr große Betrag der reflektierten Energie sowie auch die Tatsache, daß die Reflexion selektiv erfolgt (denn sie nimmt im Durchlässigkeitsgebiet des Luminophors die normalen kleinen Werte der Reflexion an), beweist, daß diese Reflexion keine „Fresnelsche" sein kann. Auch hierin sehen wir ein Problem, das wir einer Lösung im folgenden zuführen wollen.

Schließlich haben uns eine Reihe von Kollegen Fragen vorgelegt, die sich mit den von zweien von uns eingeführten Vielfachstößen[4]) befassen. Sie beziehen sich auf den Umstand, daß es theoretisch nur möglich war, Relativwerte für die Häufigkeit der Vielfachstöße anzugeben, ohne aber sagen zu können, bei welcher Temperatur sie nun wirklich einsetzen. Deutet man das Verschwinden der Lumineszenzfähigkeit in unserem Sinne durch das Einsetzen der Vielfachstöße, so muß man jedenfalls zugeben, daß die Einsatztemperaturen bei den verschiedenen Substanzen sehr stark streuen. Natürlich sehen wir in dieser Tatsache nicht einen Widerspruch zu unseren Ergebnissen. Ganz im Gegenteil bedeutet dies nur, daß das Experiment für bestimmte Aussagen weit geeigneter ist als die Theorie, eine Erfahrung, die wir auch auf anderen Gebieten häufig gemacht haben. In diesem Zusammenhange wiesen wir auf das Dulong-Petitsche Gesetz hin, wo die Verhältnisse ganz ähnlich liegen. Das Dulong-Petitsche Gesetz

1) Eine stark gekürzte Fassung dieser Veröffentlichung ist bereits von dem einen von uns (Rompe) unter dem Titel „Zur Quantenausbeute der Kristallphosphore" anläßlich der Gauvereinstagung der Berliner Physikalischen Gesellschaft am 10. und 11. Oktober 1942 vorgetragen worden. Vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. im Erscheinen.

2) Wohl zu unterscheiden von der Quantenausbeute ist bekanntlich die energetische Ausbeute, die durch die Lage von Absorptions- und Emissionsspektrum gegeben ist.

3) Vgl. z. B. A. Dresler, Das Licht 3, 185, 1933.

4) F. Möglich und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. 115, 707, 1940.

gilt bei einigen Substanzen bis zu sehr tiefen Temperaturen, bei anderen ist es hingegen schon bei Zimmertemperatur außer Gültigkeit. Niemand hat der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme, die einen unschätzbaren Beitrag zum Verständnis des Verlaufes der spezifischen Wärme liefert, verübelt, daß sie nicht unmittelbar angeben kann, bei welcher Temperatur im Einzelfalle das Dulong-Petitsche Gesetz zu gelten aufhört.

Diesen Hinweis hatten wir anfänglich als ein durchaus formales Analogon gedacht, bis uns auffiel, daß bei den einzelnen Substanzen wirklich ein tieferer Zusammenhang zwischen dem Aufhören der Lumineszenzfähigkeit und der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes besteht, daß also die von uns gelegentlich als Hinweis benutzte Analogie etwas Wesentliches auszusagen scheint. Bei näherem Hinsehen fanden wir dann, daß dieser Zusammenhang theoretisch unmittelbar evident ist. Auch dieser Punkt soll hier erörtert werden.

1. Die starke Reflexion im Gebiet der Grundgitterabsorption

Bei Untersuchungen über Resonanzfluoreszenz an Gasen fand R. W. Wood[5]), daß bei gesteigerten Drucken die Resonanzfluoreszenz plötzlich in eine Reflexion übergeht, wie man sie auch an einer polierten Metalloberfläche erhalten kann. Allerdings zeigt bei einem Gas nur diejenige Strahlung diese Reflexion, die zur Anregung der Resonanzfluoreszenz geeignet ist. Die Reflexion, die Wood beobachtete, ist somit selektiv und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Reflexion an einer Metalloberfläche.

Die quantentheoretische Deutung dieser Erscheinung verdanken wir Weißkopf[6]). Er konnte zeigen, daß zwischen den Elektronenoszillatoren mit gleicher Frequenz Kopplungen auftreten, die das Vorhandensein von Phasenbeziehungen in der reemittierten Strahlung zur Folge haben und daß damit die selektive Reflexion zustande kommt. Diese Kopplung kann nur eintreten, wenn die Atome hinreichend dicht liegen, und zwar müssen mindestens 100 Atome auf einen Wellenlängenkubus entfallen. Auch ließ sich zeigen, daß diese Erscheinung kein reiner Druckeffekt ist, denn sie läßt sich durch Zusatz von fremdartigen Atomen nicht hervorrufen. Wesentlich ist zwar nicht die vollkommene Übereinstimmung der Atome im ganzen, sondern die Übereinstimmung der Energiedifferenzen zweier Terme, von denen der unterste offenbar mit Elektronen besetzt sein muß. Diese Tatsache wollen wir zum Ausdruck bringen, wenn wir von Elektronenoszillatoren einer bestimmten Frequenz sprechen.

Die Woodsche metallische Reflexion an einem Gas ist demnach eine sehr intensive selektive Reflexion gerade an einer Stelle, wo die Absorption sehr groß ist. Darin stimmt sie vollkommen überein mit der Reflexion, die wir an Luminophoren oder auch Isolatoren wahrnehmen. Allerdings ist die Reflexion bei den genannten festen Substanzen nicht in dem Maße selektiv, wie es die Reflexion an einem Gas ist. Demgegenüber ist aber zu beachten, daß auch das Spektrum eines festen Körpers von dem eines Atoms sehr verschieden ist. Während bei einem Atom nur eine oder einige wenige Resonanzlinien vorhanden sind, kann man sagen, daß bei einem Festkörper 10^{23} Resonanzlinien existieren, die praktisch ein Kontinuum bilden. Diese Linien entsprechen den verschiedenen Übergängen zwischen den Energiebändern eines festen Körpers und haben im allgemeinen einen energetischen Spielraum von einigen Volt; und genau so groß muß auch der Spielraum für die selektive Reflexion sein. Diese Selektivität kann demgemäß nur dadurch zum Ausdruck kommen, daß die Reflexion auf ein Gebiet von der genannten Breite beschränkt ist. Das ist es aber gerade, was beobachtet wird.

Um also nachzuweisen, daß die beobachtete Reflexion der Woodschen metallischen Reflexion analog ist, muß noch gezeigt werden, daß die Zahl der Elektronenoszillatoren einer bestimmten Frequenz ν; $\nu+\Delta\nu$ im Wellenlängenkubus wirklich größer als 100 ist. Dabei werden als Elektronenoszillatoren nur diejenigen Übergänge zwischen zwei Bändern eines Festkörpers gezählt werden können, die zu einer Frequenz im Gebiet ν; $\nu+\Delta\nu$ gehören. Hier wird die Größe $\Delta\nu$ sich dadurch bestimmen, daß durch Einstrahlung einer um $\frac{1}{2}\Delta\nu$ veränderten Frequenz sich die betrachteten Oszillatoren noch merklich anregen lassen. Das bedeutet also, daß $\Delta\nu$ von der Größe der natürlichen Linienbreite sein muß. Damit scheint das Problem zurückgeführt auf die Bestimmung der natürlichen Linienbreite zwischen zwei Termen verschiedener Bänder eines Festkörpers. Denn da man die Zahl der Terme im Band kennt, die von der Größenordnung 10^{23} ist, und da die Breite der Bänder von der Größenordnung einiger e-Volt ist, so ist die Differenz zweier Terme von der Größenordnung 10^{-22} bis 10^{-23} e-Volt. Kennt man die natürliche Linienbreite ΔE in e-Volt, so müßte also $\Delta E \cdot 10^{23}$ die gesuchte Zahl sein. Das aber ist offenbar nur dann richtig, wenn eine bestimmte Energiedifferenz E lediglich zwischen

5) R. W. Wood, Phil. Mag. **18**, 187, 1909; **23**, 689, 1912.
6) V. Weißkopf, Ann. d. Phys. (5) **9**, 23, 1931.

zweien und nur zwei solchen Termen vorhanden ist. Dies wird wahr sein für ein lineares, aber nicht für ein räumliches Gitter. Wir müssen daher unsere einfache Formel abändern und als Zahl der Elektronenoszillatoren pro ccm setzen:

$$Z(\nu) \cdot \Delta\nu$$

wo $Z(\nu)$ die Zahl der verschiedenen Termpaare mit der gleichen Energiedifferenz $E = h\nu$ bedeutet. Diese Zahl $Z(\nu)$ können wir nur auf einem halbempirischen Wege bestimmen.

Wir machen für diese Abschätzung zunächst die Annahme, daß die Band-Band-Übergänge in Isolatoren größenordnungsmäßig in ihrer Häufigkeit sich nicht wesentlich von den (ultravioletten) Band-Band-Übergängen in einem Metall unterscheiden. Eine solche Annahme halten wir durchaus für zulässig, denn der wesentliche Unterschied zwischen Isolator und Metall ist ja nicht ein quantitativ energetischer, sondern rührt lediglich von der Besetzungszahl der Elektronen im obersten Band her.

Unter dieser Voraussetzung können wir nach Sommerfeld und Bethe[7]) für den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ folgende Gleichung hinschreiben:

$$n\varkappa\nu = \frac{4\pi}{hc} \cdot \left(\frac{e}{m}\right)^2 \cdot Z(\nu)\,\overline{|p(\nu)|^2} \,. \qquad (1)$$

Hier bedeutet n den Brechungsindex, ν die Frequenz des eingestrahlten Lichtes. Die Impulsmatrix p ist durch das Integral

$$p^{m',k'}_{\kappa,m} = \frac{h}{2\pi} \int u^*_{m'k'} \left[\frac{\partial u_{mk}}{\partial x} + i k_x u_{mk}\right] d\tau_0 \qquad (2)$$

definiert, wo die Integration nicht mehr über den ganzen Kristall, sondern nur noch über die Elementarzelle zu erstrecken ist. Demgemäß sind die Funktionen u nicht mehr die Eigenfunktionen des Kristalles, sondern nur noch die periodischen Anteile derselben, während die Faktoren, die die ebenen Wellen beschreiben, fortgelassen sind. Die Quantenzahlen m und m' deuten an, daß die Eigenfunktionen zwei verschiedenen Bändern angehören, die Größen k und k' stellen die reduzierten Ausbreitungsvektoren dar. Die Größe $\overline{|p(\nu)|^2}$ geht aus Gleichung (2) durch Quadrieren und Mittelwertsbildung über alle Zustände mit der gleichen Energiedifferenz $h\nu$ hervor. Im übrigen werden wir die Annahme machen, daß sämtliche p für die Übergänge zwischen den Bändern m und m' untereinander größenordnungsmäßig gleich sind. Dies bedeutet, daß der Absorptionskoeffizient von dem Werte Null vor der Absorptionskante plötzlich im Absorptionsgebiet einen konstanten Wert annimmt. Dieser Verlauf dürfte in großen Zügen den Tatsachen entsprechen, obgleich natürlich in Wahrheit auch innerhalb des Absorptionsgebietes Schwankungen vorhanden sind, die aber nie eine Größenordnung ausmachen werden.

Aus der Gleichung (1) folgt durch Integration über die Bandbreite:

$$\int n\varkappa\nu \cdot d\nu = \frac{4\pi}{hc} \cdot \left(\frac{e}{m}\right)^2 \cdot N \cdot \overline{|p(\nu)|^2} \,. \qquad (3)$$

Hier ist N die gesamte Zahl der Elektronen im obersten vollbesetzten Band. Da man $\varkappa$ zum mindesten bei Metallen aus Messungen kennt, ebenso die Bandbreite, so läßt sich aus dieser Gleichung eine Abschätzung für $\overline{|p(\nu)|^2}$ gewinnen. Aus den Werten für Silber[8]) ($n\varkappa\nu = 10^{21}$, $\overline{|p(\nu)|^2} = 1{,}1 \cdot 10^{-40}$) ergibt sich dann aus Gleichung (1) $Z(\nu)$ von der Größenordnung 10^8.

Um aber wirklich die Zahl der Oszillatoren mit gleicher Energiedifferenz $h\nu$ zu erhalten, müssen wir noch mit der natürlichen Linienbreite im Frequenzmaß multiplizieren. Diese erhalten wir am einfachsten, wenn wir mit Hilfe des Wertes von $\overline{|p|^2}$ den Einsteinschen A-Koeffizienten bilden, der mit p folgendermaßen zusammenhängt[9]):

$$A = \frac{16\pi^2\nu e^2}{3m^2hc^3} \cdot \overline{|p|^2} \,. \qquad (4)$$

Aus diesen Gleichungen folgt für A der Wert 10^8, und das ist auch der Wert für die natürliche Linienbreite $\Delta\nu$. Damit erhält man als Zahl der Oszillatoren mit der gleichen Energiedifferenz $h\nu$ die Größe $Z(\nu)\,\Delta\nu = 10^{16}$. Dies ist die Zahl der Oszillatoren pro ccm; pro Wellenlängenkubus erhalten wir, wenn wir als Wellenlänge 4000 Å annehmen, den Wert $6{,}4 \cdot 10^2$, und diese Zahl ist von der nötigen Größenordnung. Die Voraussetzungen für das Eintreten der Woodschen Reflexion sind damit erfüllt.

Außer der Absorption im Grundgitter kommen bei Isolatoren noch Absorptionen aus dem unteren Band in die sogenannten Anlagerungsstellen und auch Übergänge aus tieferliegenden diskreten Termen wie z. B. aus den Aktivatoren vor. Diese beiden Absorptionsmöglichkeiten geben zu der bekannten, häufig diskutierten Auslöscherabsorption Anlaß[10]). Für diese beiden Möglichkeiten der Absorption entfällt im allgemeinen wegen der geringen Termdichte die Voraussetzung der Woodschen Reflexion, so daß die durch einen solchen Absorptionsakt gehobenen

7) A. Sommerfeld und A. Bethe, Handbuch der Physik, Bd. 24, II, S. 457 ff.

8) A. Sommerfeld und H. Bethe, l. c.

9) H. Bethe, Handbuch der Physik, Bd. 24, I, S. 430.

10) Vgl. Smekal, Handbuch der Physik, Bd. 24, II, S. 795–920, 1933.

Elektronen in wesentlich stärkerem Maße für die Erregung des Phosphoreszenzmechanismus in Frage kommen. Da wir in einer Reihe früherer Arbeiten[11]) bereits eingehend über diese Prozesse gesprochen haben, brauchen wir auf Einzelheiten nicht mehr einzugehen.

Die hier behandelte intensive Reflexion ist allen festen und flüssigen Substanzen im Bereich ihrer starken Eigenabsorption gemeinsam. Sie besitzt alle Eigenschaften, die normalerweise der sogenannten „metallischen" Reflexion zuzuschreiben sind. Ihr Zusammenhang mit der metallischen Leitfähigkeit ist jedoch nicht zwangsläufig. Wohl ist es denkbar, daß in gewissen Fällen in dicht gelagerter Materie die Woodsche Reflexion mit einem inneren photoelektrischen Effekt gekoppelt auftritt (wie z. B. bei den Kristallphosphoren), doch ist diese Verknüpfung nicht zwangsläufig; beide Phänomene gehen lediglich auf die gleiche Ursache, die Einstrahlung, zurück. So kann es bei einer bestimmten Substanz vorkommen, daß die Leitfähigkeit durch Vielfachstöße vollkommen ausgelöscht wird, ohne daß das Reflexionsphänomen dadurch im geringsten beeinträchtigt wird. Hieraus resultiert ein für die phänomenologische Betrachtung der optischen und elektrischen Eigenschaften wichtiger Gesichtspunkt: ein „metallisch" aussehender Stoff[12]) braucht nicht unbedingt auch eine den Metallen ähnliche elektrische Leitfähigkeit zu besitzen. Das einzige, was ausgesagt werden kann, ist, daß bei einem solchen Stoff der Einsatz der intensiven Absorption, meistens der Grundgitterabsorption, beispielsweise bei metallisch-grauem Aussehen jenseits der sichtbaren Wellenlängen, d. h. im Ultrarot, liegt.

2. Zusammenhang zwischen Vielfachstößen und Dulong-Petitschem Gesetz

Das Verhalten der Elektronen im oberen Band ist von uns eingehend in einer Reihe von Arbeiten[13]) diskutiert worden, so daß wir hier darauf nicht weiter eingehen wollen. Was die Quantenausbeute anbelangt, so konnten wir vor einiger Zeit zeigen, daß beispielsweise die Abnahme derselben, sowohl mit der Temperatur wie mit der Frequenz der absorbierten Strahlung, durch eine bis dahin nicht beachtete Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Leitfähigkeitsbandes und dem Gitter erklärt werden kann. Diese neuartige Wechselwirkung haben wir Vielfachstöße genannt. Zu ihrer anschaulichen Verständlichmachung wollen wir ein einfaches, allerdings nicht in allen Punkten zutreffendes, aber wohl ohne weiteres plausibles Bild besprechen.

Betrachten wir die Bewegung eines punktförmig gedachten Elektrons in dem periodischen Feld, welches die Ionen des Gitters bilden. Dieses Feld besteht aus einer periodischen Wiederkehr von Maxima und Minima der positiven Ladung. Befindet man sich bei sehr tiefen Temperaturen, so ist dieses Ladungsgebirge vollständig regelmäßig und in Ruhe. Ein Elektron, welches sich hierin bewegt, wird sich im wesentlichen geradlinig hindurch bewegen, wobei es kleine Oszillationen um die im Mittel geradlinige Fortpflanzungsrichtung ausführt, da es zu den Maxima der positiven Ladung jeweils hingezogen und von den Minima der positiven Ladung etwas abgestoßen wird. Einer geradlinigen Bewegung des Elektrons entspricht eine Energieübertragung von Elektronen auf das Gitter vom Betrage Null. Solange das Gitter in Ruhe ist, wird also überhaupt keine Energieübertragung zwischen Elektron und Gitter stattfinden. Gerät nun das Potentialgebirge infolge der bei Erhöhung der Temperatur einsetzenden Gitterschwingungen in Bewegung, so werden Ablenkungen des durchlaufenden Elektrons von seiner Bahn stattfinden, die mit wachsender Temperatur zunehmen. Sind die Schwankungen des Gitters nur klein, so werden auch die Ablenkungen des Elektrons klein sein. Diese kleinen Werte der Ablenkung entsprechen auch geringen Werten der übertragenen Energie, wie man sich leicht nach den Stoßgesetzen überlegen kann. Erst dann, wenn die Gitterschwingungen so große Werte angenommen haben, daß scharfe Knicke in der Elektronenbahn entstehen, werden größere Energiebeträge den Elektronen entzogen und auf das Gitter übertragen werden können, wobei groß in dem Sinne gemeint ist, daß die ausgetauschten Energien vergleichbar sind mit der Gesamtenergie des Elektrons. Wir haben also zu erwarten, daß bei sehr tiefen Temperaturen überhaupt keine Energieabgabe zwischen Elektron und Gitter stattfindet[14]), mit wachsender Tem-

11) F. Möglich und R. Rompe, Physik. Zeitschrift **41**, 236, 1940; Naturwiss. **29**, 105, 1941.

12) Zum Beispiel Bleiglanz, Molybdänglanz u. ä.

13) F. Möglich und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **115**, 707, 1940; **117**, 119, 1940; Physik. Zeitschrift **41**, 236, 1940; Naturwiss. **29**, 105, 1941; Zeitschr. f. techn. Phys. **21**, 304, 1940; F. Möglich, N. Riehl und R. Rompe, Zeitschr. f. techn. Phys. **21**, 128, 1940.

14) Aber nur, wenn man den Wirkungsquerschnitt der Atome im Gitter zu Null annimmt, solange das Gitter thermisch unverzerrt ist. Diese Annahme ist im Rahmen der klassischen Physik nicht zu beweisen und auch nicht unbedenklich. Die Quantentheorie ergibt dies — wenigstens für die erlaubten Energieterme — automatisch. Dies und die Vorschriften des Pauli-Verbotes sind für eine rohe Näherung die einzigen Zusätze, die aus der Quantentheorie herübergenommen werden müssen.

peratur können dann kleine Energiebeträge ausgetauscht werden und bei hohen Temperaturen schließlich Energiebeträge, die der Gesamtenergie des Elektrons vergleichbar sind. Wir haben diesen Sachverhalt in einer früheren Arbeit quantenmechanisch durchgerechnet[15]) und konnten zeigen, daß sich diese Verhältnisse sehr viel detaillierter und zutreffender überlegen lassen, als es unser halbklassisches rohes Modell zu tun gestattet. Qualitativ decken sich aber die quantentheoretischen Ergebnisse mit der anschaulichen Modellvorstellung: bei tiefen Temperaturen keine Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Gitter, bei erhöhten Temperaturen Austausch kleiner Energiebeträge im Betrage eines Eigenschwingungsquantes des Gitters, eines Schallquantes pro Stoß, bei großen Temperaturen Entstehung von sehr vielen Schallquanten – etwa 50–100 pro Stoß –, wobei Energiebeträge in einem Elementarakt an das Gitter abgegeben werden können, die ungefähr gleich der gesamten Anregungsenergie des Elektrons sind. Die kleinen Energiebeträge im mittleren Temperaturgebiet spielen unter dem Namen Einzelstöße in der Theorie der Jouleschen Wärme des Metalls eine große Rolle. Für die Isolatoren konnten wir zeigen, daß diese Einzelstöße praktisch ohne besonderes Interesse sind. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und dem Gitter, bei der bei hohen Temperaturen große Energiebeträge umgesetzt werden, haben wir, wie oben erwähnt, Vielfachstöße genannt.

Die mathematische Behandlung der Vielfachstöße zeigte, daß ihr Auftreten immer dann zu erwarten ist, wenn das elektrische, von den Atomrümpfen herrührende Feld, in welchem die Elektronenbewegung erfolgt, bei einer Taylor-Entwicklung nach höheren Ableitungen seines Potentials nach den Verrückungskoordinaten diese mit nennenswerten Intensitäten enthält. Man kann das als eine Anharmonizität des elektrischen Feldes auffassen, muß jedoch daran denken, daß dies gar nichts zu tun hat mit der Anharmonizität des Potentials der Gitterbausteine gegeneinander. Die von den hohen Ableitungen abhängenden Wahrscheinlichkeiten für Vielfachstöße, d. h. für die gleichzeitige Emission bzw. Absorption von vielen Schallquanten durch ein Elektron, haben einen Temperaturverlauf, der für hohe Temperaturen durch die Formel wiedergegeben wird:

$$Z = A \cdot T^{\frac{E}{h\bar{\nu}}}, \qquad (5)$$

wobei A eine Konstante, T die Temperatur, E die Gesamtenergie des Elektrons, $\bar{\nu}$ die mittlere Gitterfrequenz ist. Die experimentelle Auswertung der an Leuchtstoffen, vor allem des Typus ZnS, beobachteten Temperaturauslöschung zeigt nun einen Verlauf, welcher, wie wir bereits früher zeigen konnten, durch einen derartigen Ausdruck mit dem Exponenten der Temperatur von ungefähr 50–70 in brauchbarer Näherung wiedergegeben wird. Da der Exponent, wie oben gesagt, durch die Breite der verbotenen Zonen und die Debye-Frequenz gegeben ist und diese bei Zinksulfid z. B. etwa 3,2 Volt bzw. 10^{13} sec^{-1} betragen, ergibt sich eine durchaus befriedigende Darstellung der gesamten Erscheinung. Auch ein anderes, offenbar mit der Temperaturauslöschung zusammenhängendes Phänomen ließ sich durch unsere Deutung erfassen: die Abnahme der Quantenausbeute mit der Frequenz der absorbierten Strahlung. Hier wird eine Abnahme beobachtet, je weiter man zu kurzen Wellen übergeht. Auch diese Erscheinung kann man ohne weiteres an Hand der Gleichung (1) verstehen. Bei konstant gehaltener Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Vielfachstoßes mit der Energie des Elektrons E im Leitfähigkeitsband zu.

In diesem Zusammenhang sollen einige Angaben gemacht werden über das Temperaturgebiet, innerhalb dessen die Vielfachstöße wirksam werden. Von verschiedenen Seiten wurde als Einwand gegen die Existenz der Vielfachstöße vorgebracht, daß diese Erscheinung bei einigen Substanzen bei hohen, bei anderen Substanzen wieder bei sehr tiefen Temperaturen einsetzen müßte. Wir wissen, daß die Vielfachstöße bei ZnS etwa bei 500° K einsetzen, weil dort die Temperaturauslöschung der Lumineszenz beginnt. Das gleiche Phänomen tritt bei AgJ schon bei 150° K ein. Demgegenüber ist aber darauf hinzuweisen, daß es viele thermische Vorgänge gibt, die bei verschiedenen Substanzen ähnlich streuen, z. B. der Curie-Punkt oder der Temperaturpunkt, bei dem das Dulong-Petitsche Gesetz Gültigkeit zu erhalten beginnt. Bei ZnS z. B. liegt das Gültigkeitsgebiet für das Dulong-Petitsche Gesetz oberhalb 500° K, während bei AgJ das Dulong-Petitsche Gesetz oberhalb 150° K gilt[16]).

Diese Übereinstimmung zwischen der Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes und dem Einsetzen der Vielfachstöße bei zwei Substanzen wie ZnS und AgJ ist keineswegs zufällig. Es liegt dies an folgendem: Das Häufigkeitsgesetz für die Vielfachstöße ist gegeben durch

$$Z = A' \cdot \left(\frac{\bar{\nu}}{e^{\frac{h\bar{\nu}}{kT}} - 1} \right)^n, \qquad (6)$$

15) F. Möglich und R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **115**, 707, 1940.

16) Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Prof. Clusius.

wobei $\bar{\nu}$ ein Mittelwert des elastischen Spektrums der Substanz ist. n ist eine Zahl, die bei ZnS z. B. etwa gleich 50 zu setzen ist. A' ist eine von der Temperatur unabhängige, sehr kleine Größe. Die Gleichung (5) entsteht aus Gleichung (6), wenn die Temperaturen so hoch sind, daß das Plancksche Gesetz durch das Rayleigh-Jeanssche Gesetz ersetzt werden kann. Für sehr kleine Temperaturen ist der zweite Faktor des Häufigkeitsgesetzes ebenfalls sehr klein, so daß Vielfachstöße ganz unwahrscheinlich sind. Sie

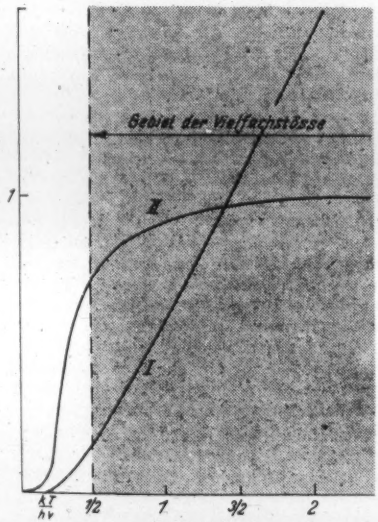


Fig. 1. Die Vielfachstöße werden beträchtlich erst, wenn die Plancksche Funktion (Kurve I) größere Werte angenommen hat. Dann aber weicht der Wert der spezifischen Wärme (Kurve II) vom Dulong-Petitschen Wert nur noch unwesentlich ab.

können offenbar erst dann zur Geltung kommen, wenn der zweite Faktor so groß geworden ist, daß er den ersten weit überkompensiert, d. h. wenn die Plancksche Funktion große Werte annimmt. Dies kann frühestens bei der Temperatur eintreten, bei der die Größe

$$N_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (7)$$

nennenswerte Beträge annimmt. Aus unserer Figur (Kurve I) ist zu erkennen, daß dies erst etwa dann eintritt, wenn die Temperatur T den Wert $^1/_3\, T_0$ angenommen hat, wo T_0 die Temperatur bedeutet, bei der die spezifische Wärme (Kurve II unserer Figur) ungefähr dem konstanten Dulong-Petitschen Wert sehr nahe kommt. Daraus ergibt sich, daß die Vielfachstöße im allgemeinen frühestens dann in Erscheinung treten können, wenn das Dulong-Petitsche Gesetz annähernd gilt. Andererseits ist es natürlich durchaus möglich, daß die Vielfachstöße erst bei viel höheren Temperaturen auftreten. Wann dies geschieht, wird offenbar durch die Größe der Konstanten A' bestimmt, und diese ist eine wirkliche Materialkonstante. Ob A' für verschiedene Materialien stark streut, entzieht sich unserer Kenntnis, da wir über das Einsetzen der Vielfachstöße noch zu wenig wissen. Hätte A' bei allen Substanzen ungefähr den gleichen Wert, so wäre die Temperatur, bei der das Dulong-Petitsche Gesetz zu gelten beginnt, immer auch der Beginn des Einsatzes der Vielfachstöße, so wie es bei ZnS und AgJ der Fall ist.

3. Vielfachstöße und verminderte Quantenausbeute bei Zimmertemperatur

Während also das Verhalten der Quantenausbeute bei hohen Temperaturen und auch hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung gut durch die Vielfachstöße nach Gleichung (5) zu erklären ist, kann das für die Quantenausbeute bei Zimmertemperatur nicht ohne weiteres gesagt werden. Denn nach Gleichung (5) sollte der Einsatz der Vielfachstöße sehr plötzlich erfolgen, wobei bei kleineren Temperaturen vor dem Einsatz die Quantenausbeute den Wert 1 besitzt. Die Ursache, daß dies nicht der Fall ist, daß Werte um 50 Proz. gefunden werden, zwingt zu dem Schluß, daß es Vorgänge geben muß, welche auch bereits bei Temperaturen, bei welchen die nach Gleichung (5) gekennzeichneten Vielfachstöße noch nicht in Aktion getreten sind, eine strahlungslose Rückkehr eines Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband in das Valenzband bewirken müssen. Es ist hierbei nicht wesentlich, ob dieser Vorgang über eine Anlagerung des Elektrons erfolgt oder direkt. Denn einmal ist eine Anlagerung niemals mit einem Verlust der Gesamtanregungsenergie verknüpft, dann aber lassen sich aus dem Verhalten der Kristallphosphore doch recht sichere Schlüsse über die Gesamtzahl der angelagerten Elektronen ziehen. Aus Abschätzungen der Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband bei verschiedenen Intensitäten, wie sie von de Groot[17]) und uns[18]) früher gemacht worden sind, geht hervor, daß die stationär herstellbare Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband

17) W. de Groot, Physica 6, 275, 1939.
18) F. Möglich und R. Rompe, Physik. Zeitschrift, l. c.

zwei bis drei Größenordnungen größer sein kann als die Anzahl der maximal angelagerten. Es kann also das Vorhandensein von Anlagerungsmöglichkeiten für die Abweichung der Quantenausbeute vom Wert 1 nicht herangezogen werden. In diesem Zusammenhang ist es zweckmäßig, noch zweier weiterer Eigenschaften der Quantenausbeute im Temperaturgebiet der guten Lumineszenzfähigkeit der Kristallphosphore zu gedenken. Einmal handelt es sich um die Beobachtung, daß bei hohen Aktivierungsgraden die Quantenausbeute wieder abnimmt[19]), sodann aber um die von Rüttenauer[20]) gemachte Feststellung, daß die Anregbarkeit mit kurzwelligem Ultraviolett bei vielen Leuchtstoffen sich mit wachsendem Aktivatorgehalt verschlechtert.

Der Vorgang, der die strahlungslose Rückkehr des Elektrons in das Valenzband, bewerkstelligt, muß also etwa folgende Eigenschaften haben: Er muß für jedes Elektron den gleichen Wert besitzen, d. h. unabhängig von der Elektronenkonzentration sein. Er muß ferner in einfacher Weise mit der Zahl der eingebauten Fremdatome verknüpft sein. Und er muß schließlich hinsichtlich seiner Abhängigkeit von der Energie ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die durch Gleichung (1) dargestellte Quantenausbeute (zur Deutung des Rüttenauerschen Befundes).

Wir hatten schon einmal Gelegenheit, darauf hinzuweisen, daß unsere Überlegungen über die Vielfachstöße offensichtlich ergänzungsbedürftig sind. Denn bei uns waren sie zunächst einmal eine Erscheinung, die dem Modell des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls eigentümlich war, also einem Gebilde, welches recht erhebliche Abweichungen von den Eigenschaften eines Realkristalls besitzt. Sie wurden dabei hervorgerufen durch die bei höheren Temperaturen auftretende Anharmonizität des elektrischen Feldes, in welchem die Elektronenbewegung vonstatten geht. Anläßlich von Überlegungen, welche wir zur Deutung des Überganges eines Elektrons aus einem besetzten Aktivatorterm in eine durch Absorption entstehende Lücke des Valenzbandes angestellt haben[21]), haben wir bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, daß dieser Vorgang Anlaß geben könnte zur Erweiterung unserer Vorstellung von den Vielfachstößen. Denn es ging aus der Temperaturabhängigkeit des genannten Vorganges hervor, daß er in einem Stoßprozeß bestehen muß. Ebenso klar ist aber, daß es kein Einzelstoß sein kann wegen der immerhin großen Energiedifferenz von zirka 0,5–1 Volt zwischen dem Aktivator und dem oberen Rand des Valenzbandes. Diese besondere Art eines Vielfachstoßes sollte ferner nach ihrem ganzen Verhalten einen wesentlich größeren Querschnitt besitzen als diejenigen Vielfachstöße, die im Idealkristall bei Temperaturerhöhung auftreten.

Es ist nun ohne Zweifel, daß ebenso wie eine Anharmonizität durch temperaturbedingte Schwankungen des Gitters entsteht, sie auch durch Störung des regelmäßigen Aufbaues eines Kristalls bedingt sein kann. Es ist ebenso nicht von der Hand zu weisen, daß solche Störungen des elektrischen Feldes durch jede Abweichung von der stöchiometrischen Korrektheit eines Gitters gegeben sein müssen. Solche können sein: einmal die endliche Begrenzung des Kristalls, d. h. also der Einfluß eines Randes, einer Oberfläche, des weiteren Unordnung der Bausteine, schließlich aber auch Einbau von gitterfremden Bestandteilen in Zwischengitterplätzen oder in isomorpher Form. Alle diese Erscheinungen werden Abweichungen des elektrischen Feldes im Sinne einer Vergrößerung der Anharmonizität bewirken und zweifellos sich auf die Bewegung des Elektrons genau so auswirken können, wie es intensive Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Ruhelage tun.

Wir halten es also für durchaus gerechtfertigt, unsere Vorstellungen über Vielfachstöße sinngemäß in folgender Form zu erweitern. Neben den von uns bisher diskutierten gittereigenen Vielfachstößen, die also lediglich durch Temperaturbewegung der Gitterbausteine verursacht sind, existieren noch gitterfremde Vielfachstöße, welche durch Ursachen der oben angeführten Art bedingt sind. Man sieht nun ohne weiteres, daß rein formal diese neue Art von Vielfachstößen durch eine mathematische Verknüpfung analog zu Gleichung (5) beschrieben werden muß, wobei lediglich die Größen A und E andere Werte besitzen können. Vor allem, daß die Werte von A erheblich größer sind als für die gittereigenen Vielfachstöße und daß ferner noch eine explizite Abhängigkeit von der Zahl der Gitterstörungen, speziell von der Zahl der eingebauten Fremdatome anzunehmen ist. Wir haben also für die gesamte Wahrscheinlichkeit eines Vielfachstoßes, dem ein Elektron im Leitfähigkeitsband ausgesetzt sein kann, einen Ausdruck anzunehmen, welcher sich additiv zusammensetzt aus zwei Gliedern:

$$Z = W_g(T) + W_s(T; N_s) . \qquad (8)$$

19) Siehe N. Riehl, Physik der Leuchtstoffe, Berlin 1939; K. Birus, Ergebn. d. exakten Naturwiss. XX, 1942, S. 183.

20) A. Rüttenauer, Zeitschr. f. techn. Phys. 19, 148, 1938.

21) F. Möglich und R. Rompe, Physik. Zeitschrift, l. c.

Hierin sollen W_g die gitterbedingten Vielfachstöße sein und W_a die durch die Aktivatoren N_a und sonstige gitterfremden Bestandteile hervorgerufenen Störungen. Mit dieser Annahme würde der Abfall der Quantenausbeute bei höheren Werten der zugesetzten Aktivatormenge einerseits und andererseits auch der Rüttenauersche Befund über die kurzwellige Anregbarkeit zwanglos ihre Erklärung finden.

Es ist in diesem Zusammenhang nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß diese Zweiteilung der Möglichkeit der Vielfachstöße ihre genaue Analogie in der Theorie der Metalle findet, wo auch sowohl mit Einzelstößen mit dem Gitter wie auch mit Einzelstößen besonders großen Querschnittes mit Gitterstörungen, hervorgerufen durch fremde Bestandteile, gerechnet wird. Dieser Sachverhalt ist bekanntlich in der Metalltheorie als Mathiesensche Regel bekannt und sagt aus, daß bei tiefen Temperaturen der Ohmsche Widerstand eines metallischen Elektronenleiters im wesentlichen nur von der Menge an Verunreinigung bestimmt wird.

Unser Bild von dem Verhalten der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter bei Isolatoren schließt sich mit dieser Feststellung. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Elektronen in den Metallen, die im wesentlichen durch die Einzelstöße beschrieben sind, spielen bei Isolatoren diese nicht die beherrschende Rolle. Hier sind es vielmehr die Vielfachstöße, die die Intensitätsfragen und viele andere Beobachtungen zu erklären imstande sind. Bemerkenswerterweise existiert für die Vielfachstöße anscheinend eine genaue Analogie zur Mathiesenschen Regel der Einzelstöße im Metallgitter.

Daß bei Metallen die Einzelstöße, bei Isolatoren die Vielfachstöße die größere Beachtung verdienen, ist wiederum eine Konsequenz des Pauli-Prinzips, das bei Metallen das Auftreten von Vielfachstößen verbietet, da es sich hierbei um Übergänge im gleichen Band handeln würde und gerade bei Isolatoren erst ermöglicht, da hier gerade die Einzelstöße nur Energien im selben Band übertragen dürfen.

Berlin, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., den 29. Dezember 1942.

(Eingegangen 29. Januar 1943)

Integration der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung für die Quecksilberhochdruckbogensäule

Von G. Schmitz

Um einen Überblick zu bekommen, inwieweit die Elenbaas-Hellersche Differentialgleichung die wirklichen Verhältnisse in Hochdruckbogenentladungen wiedergibt, werden für den Sonderfall der *Hg*-Hochdruckbogensäule numerische Lösungen angegeben.

1. Die Bogensäule einer Hochdruckentladung ist ein Gebilde hoher Temperatur, in dem thermisches Gleichgewicht herrscht, d. h. es ist praktisch kein Unterschied zwischen Gastemperatur und Elektronentemperatur vorhanden. Das ist aber gleichbedeutend mit der Tatsache, daß alle Eigenschaften des Bogens, Stromdichte, Stromleistung, Koeffizient der Wärmeleitung und Ausstrahlung, an jeder Stelle der Säule durch die dort herrschende Temperatur und Feldstärke gegeben sind.

Trotz dieser grundsätzlich einfachen und günstigen Sachlage ist es schwierig, aus der Theorie Folgerungen abzuleiten, die mit dem experimentellen Befund vergleichbar sind, bzw. nützliche Vorhersagen über das Verhalten von Lichtbögen zu gewinnen. Nur die sogenannten Ähnlichkeitsgesetze kann man aus der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung (EH.)[1]) leicht ablesen, wenn man den Koeffizienten der Wärmeleitung konstant setzt, d. h. die Wärmeleitung durch ambipolare Trägerdiffusion vernachlässigt. Die Ähnlichkeitsgesetze stellen fest, daß Bögen mit gleicher Leistung und gleicher Gasmenge pro Zentimeter Bogenlänge ähnlich sind, d. h. daß bei ihnen an entsprechenden Punkten des Querschnitts dieselben Temperaturen herrschen.

Alle Fragen, die über die Ähnlichkeitsgesetze hinausgehen, können nur beantwortet werden, wenn die Gleichung integriert ist, deshalb sei hier der Versuch unternommen, für einen praktisch wichtigen Bereich der *Hg*-Hochdruckentladung numerische Lösungen der EH. zu finden.

2. Die EH. gewinnt man auf folgende Weise: Für einen Ringzylinder von 1 cm Höhe und der Dicke dr ist die Stromleistung

$$2r\pi \cdot dr \cdot i(r)\mathfrak{E}\,, \qquad (1)$$

wenn $i(r)$ die Stromdichte und $\mathfrak{E}$ die über den ganzen Säulenquerschnitt als konstant angenom-

1) W. Elenbaas, Physica **2**, 169, 1935; G. Heller, Physics **6**, 389, 1935. Vgl. hierzu R. Rompe und P. Schulz, Zeitschr. f. Phys. **112**, 691, 1939; **113**, 10, 1939.

mene Feldstärke ist. Die Abgabe der aufgenommenen Leistung erfolgt durch Abstrahlung und Wärmeleitung. Die Abstrahlung beträgt:

$$2r\pi \cdot dr \cdot S(r), \qquad (2)$$

wobei $S(r)$ die Abstrahlung pro cm³ ist.

Der an der Innenseite des Kreiszylinders eintretende Wärmestrom ist

$$-2\pi r \varkappa \frac{dT}{dr}.$$

Wenn in dem betrachteten Volumenelement noch Wärme erzeugt wird, so ist die nach außen abfließende Wärme

$$-2\pi \frac{d}{dr}\left[\varkappa r \frac{dT}{dr}\right] \cdot dr. \qquad (3)$$

$\varkappa$ ist der Wärmeleitkoeffizient des Gases, er sei nur von $T(r)$ abhängig[2]). Für die Energiebilanz des Volumenelements ergibt sich damit

$$\frac{d}{dr}\left[r\varkappa \frac{dT}{dr}\right] + ri(r)\mathfrak{E} - rS(r) = 0. \qquad (4)$$

Die Stromdichte $i(r)$ läßt sich durch

$$i = n_e b_e e \mathfrak{E}$$

ausdrücken (n_e Elektronendichte, b_e Elektronenbeweglichkeit). n_e ist dabei

$$n_e = n_0 x$$

(n_0 Gesamtzahl der Teilchen, x Dissoziationsgrad). Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung

$$p = n_0 k T$$

und der Sahaschen Gleichung

$$x^2 = 4{,}73 \cdot 10^3 p^{-1} U_{jw}^{\frac{5}{2}} \vartheta^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{1}{\vartheta}}$$

wobei U_{jw} die wirksame Ionisierungsspannung[3]) in Volt und p der Druck in Atmosphären zu messen sind und die Temperatur durch

$$T = \frac{e U_{jw}}{k} \vartheta$$

zu ersetzen ist, ergibt sich für Hg-Dampf mit $U_{jw} = 9$ Volt:

$$n_e = 7{,}64 \cdot 10^{19} \vartheta^{\frac{1}{4}} p^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}}$$

$$T = 1{,}04 \cdot 10^5 \vartheta.$$

Damit für die Stromdichte:

$$i = b_e e n_e \mathfrak{E} = e b_e \mathfrak{E}\, 7{,}64 \cdot 10^{19} \vartheta^{\frac{1}{4}} p^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \qquad (5)$$

($\mathfrak{E}$ in Volt/cm; i in Ampere/cm²; e in Coulomb).

Für den Strahlungsverlust können wir

$$S = B n_0 e^{-\frac{e U_a}{kT}}$$

setzen, wobei U_a die mittlere Anregungsenergie[4]) und B eine Konstante bedeutet. Da $n_0 = \frac{p}{kT}$, so wird

$$S = \frac{B p}{e U_{jw}} \vartheta^{-1} e^{-\frac{e U_a}{kT}} = B p e^{-1} \vartheta^{-1} \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-1} e^{-\frac{e U_a}{kT}}$$

Mit $U_a = \frac{8}{9} U_{jw}$ ergibt sich

$$S = B p e^{-1} \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-1} \vartheta^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta}}. \qquad (6)$$

Mit den Gleichungen (5) (6) schreibt sich Gleichung (4)

$$\frac{d}{dr}\left[r\varkappa \frac{dT}{dr}\right] + r e b_e \mathfrak{E}^2 \vartheta^{\frac{1}{4}} p^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} \cdot 7{,}64 \cdot 10^{19} - rBe^{-1} \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-1} \vartheta^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta}} = 0. \qquad (4a)$$

Durch die Einführung der Transformation

$$\varrho = \frac{r}{R}; \quad r = R\varrho; \quad \frac{d}{dr} = \frac{1}{R}\frac{d}{d\varrho}$$

und für von T unabhängiges $\varkappa$[5]) lautet die Differentialgleichung für die Energiebilanz

$$\frac{1}{\varrho}\frac{d}{d\varrho}\varrho \frac{d\vartheta}{d\varrho} + K_1 \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} - K_2 \vartheta^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta}} = 0 \qquad (7)$$

mit den beiden Konstanten

$$K_1 = \frac{R^2 e b_e \mathfrak{E}^2 p^{\frac{1}{2}} 7{,}34 \cdot 10^{14}}{\varkappa}$$

$$K_2 = \frac{R^2 \cdot B \cdot p \cdot e^{-1} \cdot 1{,}07 \cdot 10^{-6}}{\varkappa},$$

2) Siehe hierzu R. Rompe und M. Steenbeck, Ergebn. der exakten Naturwiss. **18**, 341, 1939.

3) Siehe hierzu R. Rompe und M. Steenbeck, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **18**, 353, 1939.

4) W. Elenbaas, l. c.

5) Eine für die Durchführung der Rechnung notwendige Vereinfachung, bei der aber die Wärmeleitung durch ambipolare Trägerdiffusion (siehe R. Rompe und P. Schulz, l. c., Rompe, Weizel und Thouret, erscheint demnächst) unberücksichtigt bleibt.

wobei die geringe Temperaturabhängigkeit von b_ϱ vernachlässigt wird. Sie enthält die einzige abhängige Veränderliche ϑ als Funktion von ϱ.

Mit gegebener Säulentemperatur $\vartheta_{\varrho=0}$ und Wandtemperatur $\vartheta_{\varrho=1}$ sind, da die Temperatur in der Rohrmitte ihr Maximum hat, auch die Randbedingungen der Differentialgleichung gegeben. Sie lauten

$$\varrho = 0 : \frac{d\vartheta}{d\varrho} = 0 ; \quad \varrho = 1 : \vartheta = \vartheta_w , \quad (7a)$$

wenn für die Wandtemperatur $\vartheta = \vartheta_w$ gesetzt wird.

3. Um das vorgegebene Randwertproblem numerisch zu lösen, setzt man zweckmäßig

$$\frac{1}{4} K_1 \varrho^2 = y ; \quad \frac{d}{d\varrho} = \frac{1}{2} K_1 \varrho \frac{d}{dy} \quad (8a)\ (8b)$$

und erhält

$$\frac{d}{dy} y \frac{d\vartheta}{dy} + \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}} - \frac{K_2}{K_1} \vartheta^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta}} = 0 \quad (9)$$

mit den Randbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} y = 0 : \lim_{y \to 0} \sqrt{y} \frac{d\vartheta}{dy} = 0 ; \\ y = \frac{1}{4} K_1 : \vartheta = \vartheta_w . \end{aligned}\right\} \quad (9a)$$

Setzt man $\vartheta_{y=0} = \vartheta_0$ und

$$f(\vartheta) = \frac{K_2}{K_1} \vartheta^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta}} - \vartheta^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta}}$$

so kommen, da die Differentialgleichung

$$y\vartheta'' + \vartheta' = f(\vartheta)$$

auch an der Stelle $y = 0$ gültig sein soll, nur solche Werte von $\frac{K_2}{K_1}$ in Frage, bei denen

$$f(\vartheta_0) = \left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0} < 0 ,$$

da die Temperatur in der Rohrmitte ihren höchsten Wert hat und zur Rohrwand hin abfällt.

Die zweite Ableitung lautet:

$$\vartheta'' = \frac{f(\vartheta) - \vartheta'}{y} .$$

An der Stelle $y = 0$ wird $\vartheta' = f(\vartheta)$ und damit ϑ'' unbestimmt. Definieren wir die zweite Ableitung dort als den Grenzwert, dem ϑ'' zustrebt, wenn y nach 0 geht, so ergibt sich nach der Regel von Bernoulli-L'Hospital für die zweite Ableitung

$$\left(\frac{d^2\vartheta}{dy^2}\right)_{y=0} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0} \cdot f'(\vartheta)_{\vartheta_0} .$$

Von der Rohrmitte, wo der Funktionswert ϑ_0 mit seiner ersten und zweiten Ableitung jetzt bekannt ist, läßt sich die Integration mit einem der üblichen Integrationsverfahren beginnen, die so lange fortzusetzen ist, bis $f(\vartheta)$ vernachlässigbar klein geworden ist und keinen Einfluß mehr auf die numerische Rechnung nimmt. Diese Stelle sei y^*, ϑ^*. Die Differentialgleichung geht dann in folgende Gleichung über:

$$\frac{d}{dy} y \frac{d\vartheta}{dy} = 0$$

deren Lösung

$$\vartheta = \vartheta^* + y^* \left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y^*} \cdot \ln\left(\frac{y}{y^*}\right)$$

sofort hingeschrieben werden kann und den weiteren Verlauf der Integralkurve gibt. Sie interessiert nur bis zu der Stelle y_w, für die $\vartheta = \vartheta_w$ wird.

Durch die Kenntnis der Funktion $\vartheta = \vartheta(y)$ sind die K_1- und K_2-Werte und damit die Temperaturverteilungen über den Rohrradius für alle Wandtemperaturen gegeben, die zu gleichen ϑ_0 und $\frac{K_2}{K_1}$-Werten gehören, denn nach Gleichung (9a) ist

$$K_1 = 4\, y_w .$$

K_2 läßt sich aus dem Wert, der für $\frac{K_2}{K_1}$ in $f(\vartheta)$ eingesetzt wurde, errechnen und mit Hilfe der Gleichung (8a) ergibt sich ϑ als Funktion von ϱ.

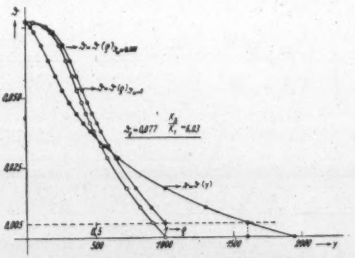


Fig. 1. ϑ als Funktion von y und ϱ für $\vartheta_0 = 0{,}077$ und $K_2/K_1 = 6{,}03$, bei $\vartheta_w = 0$ und $\vartheta_w = 0{,}005$.

Die Fig. 1 zeigt für $\vartheta_0 = 0{,}077$ und $K_2/K_1 = 6{,}03$ die Kurve $\vartheta = \vartheta(y)$ und die hieraus gewonnenen Temperaturverteilungen über den Rohrradius für die beiden Wandtemperaturen $\vartheta_w = 0$ und $\vartheta_w = 0{,}005$. Die Fig. 2a bis 2d zeigen einige Kurven $\vartheta = \vartheta(\varrho)$ für $\vartheta_0 = 0{,}082$; $0{,}077$; $0{,}072$; $0{,}069$ und $\vartheta_w = 0$ bzw. $0{,}005$ für verschiedene Werte von $\frac{K_2}{K_1}$.

Die Kurven $\vartheta_0 = 0{,}077$ und $\frac{K_2}{K_1} = 3$ bzw. $6{,}03$ wurden nach dem Interpolationsverfahren von

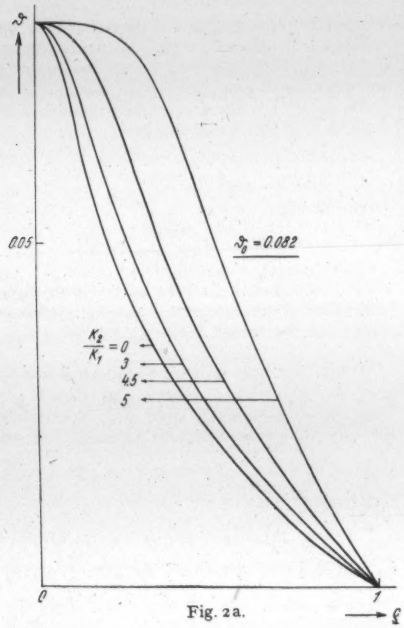


Fig. 2a.

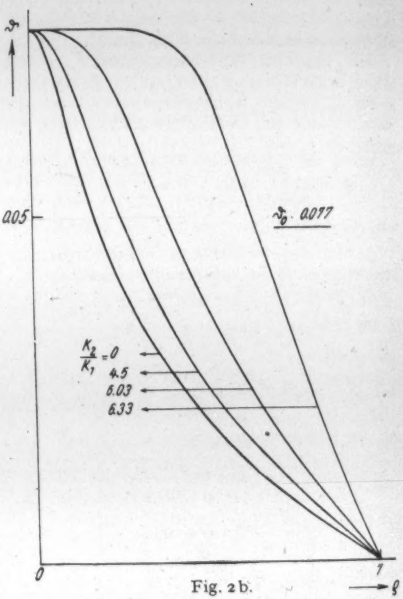


Fig. 2b.

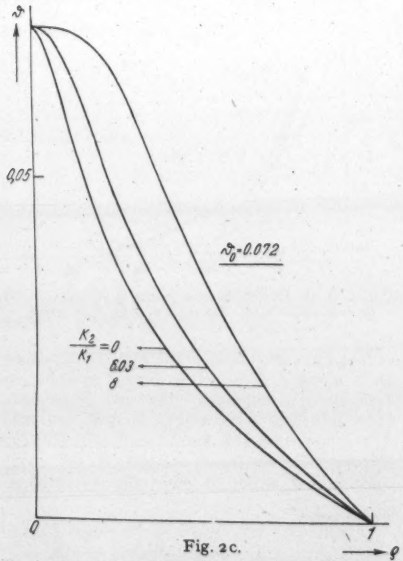


Fig. 2c.

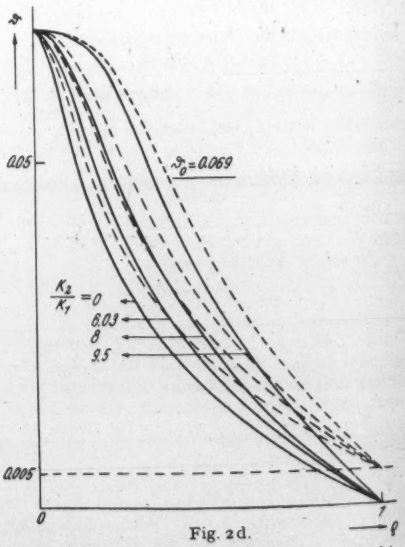


Fig. 2d.

Fig. 2a bis 2d. Temperaturverlauf als Funktion des Abstandes von der Entladungsachse für verschiedene ϑ_0 und K_2/K_1 bei fester Wandtemperatur $\vartheta_w = 0$ bzw. $\vartheta_w = 0{,}005$.

Adams[6]) mit konstanter Schrittweite gerechnet. Später wurde das Verfahren von Blaess[7]) benutzt, das weniger Rechenarbeit erforderte. Durch jeweiliges Anpassen der Schrittweite an die Rechnung zeigte sich eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden.

Wie man sieht, ist durch die Transformation (8a) (8b) die ursprüngliche Randwertaufgabe in ein Anfangswertproblem überführt worden, wodurch der Rechenaufwand wesentlich herabgesetzt wurde.

$\frac{K_2}{K_1}$ läßt sich aber bei festem ϑ_0 nur in einem bestimmten Intervall $0 \leqq \frac{K_2}{K_1} < C_{\vartheta_0}$ variieren. Da

$$\vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} \geqq \vartheta_0^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta_0}}$$

ist, wird C_{ϑ_0} durch die Gleichung

$$C_{\vartheta_0}\vartheta_0^{-1} e^{-\frac{8}{9\vartheta_0}} - \vartheta_0^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2\vartheta_0}} = f(\vartheta_0) = \left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0} = 0$$

bestimmt. Für $\frac{K_2}{K_1} > C_{\vartheta_0}$ würde $\left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0} > 0$, d. h. die Temperatur würde zur Rohrwand hin anwachsen. Die den Randbedingungen genügenden Lösungen liegen also im K_1K_2-Diagramm (Fig. 3) für ein gegebenes ϑ_0 oberhalb der Geraden $K_2/K_1 = C_{\vartheta_0}$.

Die numerische Rechnung zeigt, daß y_w mit $\frac{K_2}{K_1} = C_{\vartheta_0} - \varepsilon$ für $\varepsilon \to 0$ bei festem ϑ_w sehr groß wird, da $\left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0}$ und $\left(\frac{d^2\vartheta}{dy^2}\right)_{y=0} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\vartheta}{dy}\right)_{y=0} f'(\vartheta)_{\vartheta_0}$ mit ε nach Null gehen [$f'(\vartheta)_{\vartheta_0}$ bleibt in den hier betrachteten Fällen endlich]. Das heißt aber, die Gerade $K_2 = C_{\vartheta_0} \cdot K_1$ ist die Asymptote zur Kurve $\vartheta_0 = \text{const}$ in der K_1K_2-Ebene.

Fig. 3 zeigt einige Kurven im K_1K_2-Diagramm für $\vartheta_0 = 0{,}082$; $0{,}077$; $0{,}072$ und $0{,}069$ und $\vartheta_w = 0$. Hierbei ergibt sich die Tatsache, daß die EH. nur in einem bestimmten Gebiet der K_1K_2-Ebene Lösungen hat, wobei allerdings für jeden Punkt zwei Lösungen, die sich in ϑ_0 unterscheiden, bestehen.

K_1 hat bei festgehaltenen $\frac{K_2}{K_1}$ und ϑ_0 nach Gleichung (9a) seinen höchsten Wert für eine Wandtemperatur $\vartheta_w = 0$, weil dann die Kurve $\vartheta = \vartheta(y)$ die y-Achse an der Stelle y_w schneidet. Alle Schnittpunkte der Kurve mit einer Parallelen zur y-Achse im Abstande $\vartheta_w > 0$ gehören zu einem kleineren y_w. Das heißt, daß nach Gleichung (9a) die K_1- und K_2-Werte wieder bei festen $\frac{K_2}{K_1}$ und ϑ_0 mit steigender Wandtemperatur kleiner werden.

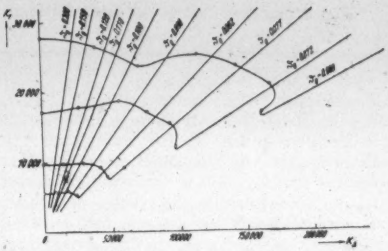


Fig. 3. Kurven $\vartheta_0 = \text{const}$ ($\vartheta_w = 0$) in der K_1K_2-Ebene.

Fig. 4 bringt im K_1K_2-Diagramm die Kurve $\vartheta_0 = 0{,}069$ nochmals für $\vartheta_w = 0$ und zugleich für

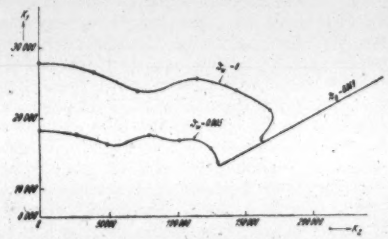


Fig. 4. Verlauf von $\vartheta_0 = 0{,}069$ für $\vartheta_w = 0$ und $\vartheta_w = 0{,}005$ in der K_1K_2-Ebene.

$\vartheta_w = 0{,}005$. Man sieht deutlich das starke Absinken vom ersten Teil der Kurve, während die Punkte auf der Asymptote nur längs dieser Geraden verschoben sind.

4. Nachdem T als Funktion von r bestimmt ist, ist grundsätzlich die Möglichkeit gewonnen, auch alle anderen interessierenden Größen als Funktionen der Konstanten K_1 und K_2 und damit als Funktionen des Druckes, des Gradienten und des Rohrradius zu berechnen. Insbesondere kann man den Strom, die Leistung und die gesamte Abstrahlung finden und damit die Kennlinien des Bogens ermitteln.

Für die *Hg*-Hochdruckentladung soll dies in einer späteren Arbeit geschehen.

Herrn Professor Weizel möchte ich an dieser Stelle für das stete Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und für zahlreiche wertvolle Diskussionen danken.

Braunschweig, 1. Januar 1943.

(Eingegangen 7. Januar 1943)

6) Siehe hierzu G. Schulz, Formelsammlung zur praktischen Mathematik, S. 117, Berlin und Leipzig 1937.

7) V. Blaess, Zeitschr. d. VDI. **81**, 587, 1937. Vgl. auch R. Zurmühl, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **20**, 104, 1940.

Zur Elektronentheorie der Supraleitung

Von Heinrich Welker

Eine Reihe von mannigfaltigen Beziehungen zwischen den Phänomenen der Supraleitung werden durch die Thermodynamik und die Elektrodynamik gewonnen. Die thermodynamische Betrachtungsweise, begründet durch Rutgers, Gorter und Casimir[1]), geht vom diamagnetischen Verhalten der Supraleiter aus. Unter der zusätzlichen Voraussetzung, daß der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand reversibel ist, liefert sie einen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der spezifischen Wärmen und der für die Aufhebung der Supraleitung durch Magnetfelder und Temperatur maßgeblichen Schwellwertkurve. Auch die Umwandlungswärme beim Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase kann aus diesen Größen abgeleitet werden.

Die Anwendung der Elektrodynamik auf die Phänomene der Supraleitung ging ursprünglich von der unendlichen Leitfähigkeit[2]) aus, welche durch die sogenannte Beschleunigungsgleichung beschrieben wird. Diese Gleichung ist einfach die Newtonsche Bewegungsgleichung der Metallelektronen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, wenn jede Reibungskraft wegfällt. Seit London[3]) ist es üblich geworden die der Beschleunigungsgleichung verwandte Gleichung $\mathfrak{J} = -(e^2 n/m_0 c)\,\mathfrak{A}$ ($\mathfrak{J}$ spezifischer Strom, e Elektronenladung, m Masse, n Dichte, c Lichtgeschwindigkeit, $\mathfrak{A}$ Vektorpotential des Magnetfeldes) zugrunde zu legen. Keine der beiden Gleichungen kann jedoch die andere ersetzen. Die wichtigste Erkenntnis der elektrodynamischen Betrachtung ist die Existenz einer endlichen Eindringtiefe $\lambda = \sqrt{mc^2/ne^2}$ für statische Magnetfelder in den Supraleiter. Ihr Nachteil ist jedoch, daß sie keinerlei Aussagen über den Übergang von der Supraleitung zur Normalleitung machen kann.

Die Kombination der thermodynamischen und elektrodynamischen Methode liefert Aussagen über die Abhängigkeit des magnetischen Schwellwerts von der Körperform[4]), wenn die Abmessungen des Supraleiters vergleichbar mit der Eindringtiefe werden. Diese Betrachtungen leiden an dem bereits oben erwähnten Mangel, daß die Eindringtiefe nur am absoluten Nullpunkt bekannt ist. Die Kenntnis der Eindringtiefe als Funktion der Temperatur wäre auch für eine quantitative Erfassung des Zustands der Mischphase[5]) aus supraleitenden und nichtsupraleitenden Bestandteilen von Bedeutung.

Durch die vom Verfasser vorgeschlagene Theorie ist es zunächst möglich geworden, die Erscheinungen auf die Kenntnis einer einzigen Größe, nämlich die Bahnumkehrenergie, zurückzuführen. Ihre genaue Berechnung ist zur Zeit noch nicht möglich. Immerhin besteht über die Art und Größenordnung der Kräfte, die zur Bahnumkehrenergie führen, eine gewisse Klarheit. Mit der Entwicklung dieser Gedankengänge wollen wir im folgenden beginnen. Dabei gilt es, auch die frühere Vorstellung einer „konstanten Lücke im Energiespektrum" zu berichtigen.

Anschauliches Modell des supraleitenden Elektronengases

Zur mikroskopischen Beschreibung des supraleitenden Zustandes ist nach allgemeiner Ansicht die herkömmliche Metalltheorie unzureichend. Solange ein geeignetes mathematisches Modell des Elektronengases noch nicht existiert, müssen wir uns mit einem anschaulichen Modell begnügen, wie es vom Verfasser[6]) zur Erklärung der Supraleitfähigkeit entworfen wurde.

Nach der Sommerfeld-Blochschen Metalltheorie werden die Elektronenzustände durch ebene De Broglie-Wellen beschrieben, zu denen eine über das ganze Metall konstante Aufenthaltswahrscheinlichkeit gehört. Die Coulombsche Wechselwirkung zweier Elektronen ist die elektrische Wechselwirkung zweier konstanter Raumladungsdichten. Für viele Zwecke interessiert

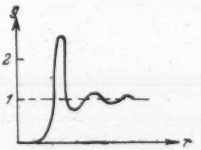


Fig. 1. $g(r)$.

aber nicht die Wechselwirkung von zwei durch Angabe ihres Wellenzahlvektors bestimmten Elektronen, sondern die Wechselwirkung eines herausgegriffenen Elektrons mit seinen Nachbarn. In Anlehnung an die Theorie der Flüssigkeiten wird man diese Nachbarschaftsverhältnisse durch eine Abstandsfunktion $g(r)$ (Fig. 1) beschreiben, welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß sich im Abstand r vom Aufelektron ein anderes Elektron befindet. Nach Fig. 1 sind

1) C. J. Gorter und H. Casimir, Physica **1**, 306, 1934.
2) R. Becker, G. Heller und F. Sauter, Zeitschrift f. Phys. **85**, 772, 1933.
3) F. London, Proc. Roy. Soc. **152**, 24, 1935.
4) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **32**, 71, 1938.
5) L. Landau, Physik. Zeitschr. d. Sowj. **11**, 129, 1937.
6) H. Welker, Zeitschr. f. Phys. **114**, 525, 1939.

die Nachbarelektronen nicht gleichförmig um das Aufelektron verteilt, sondern suchen den mittleren Abstand $\delta \approx 1/\sqrt[3]{n}$ einzuhalten. Obwohl es auch im Rahmen des Sommerfeldschen Elektronengases infolge des Pauli-Verbotes insbesondere zwischen Elektronen gleichen Spins gewisse Abstandskorrelationen gibt, müssen wir diese quasikristalline Struktur der „Elektronenflüssigkeit" doch auf die elektrische Coulombsche Abstoßung zurückführen. Mit $n = 6 \cdot 10^{22} \mathrm{cm}^{-3}$ wird ihre Größenordnung $e^2/\delta = 9 \cdot 10^{-12}$ erg.

Zur Erklärung der Phänomene der Supraleitung ist jedoch die Betrachtung der elektrischen Wechselwirkung bestimmt nicht ausreichend. Denn einmal würde die Größenordnung des Sprungpunktes bei $kT_c = e^2/\delta$, d. h. bei etwa 65000° K liegen, also um vier Zehnerpotenzen zu hoch. Ferner braucht man zur Erklärung eines so speziellen Effektes wie Supraleitung auch eine ganz spezielle Wechselwirkungsenergie, nämlich eine sogenannte „Bahnumkehrenergie", d. h. einen endlichen Energiebetrag von der Größenordnung kT_c, um den Geschwindigkeitsvektor eines Elektrons umzukehren. Nun kann man sich ohne äußerst künstliche Annahmen wirklich nicht denken, wie die geschwindigkeitsunabhängige Coulomb-Kraft zu einer Bahnumkehrenergie führen sollte. Anders liegen die Verhältnisse mit der magnetischen Wechselwirkung. Diese ist von der Größenordnung $v^2 e^2/c^2 \delta$, wobei v die Nullpunktsgeschwindigkeit der Elektronen im Metall ist. Für die zahlenmäßige Auswertung drücken wir v und δ durch die Elektronendichte aus[7]). Damit wird (h Wirkungsquantum):

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{v}{c}\right)^2 \frac{e^2}{\delta} &= \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} n \\ &\approx 1{,}8 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{erg}.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Mit dieser Energie ergibt sich eine kritische Temperatur von der richtigen Größenordnung 1° K. Da sie außerdem geschwindigkeitsabhängig ist, hat es von vornherein einen Sinn, zu fragen, wie die Geschwindigkeitsverteilung um ein Aufelektron mit vorgegebenem Geschwindigkeitsvektor, der z. B. in der positiven x-Richtung liegen möge, aussieht. Wir beschreiben sie wieder durch eine Abstandsfunktion $g_x(r)$, welche die x-Komponente der Geschwindigkeit angibt. Für den Eintritt der Supraleitung ist der Fall wichtig, wo diese Funktion den in Fig. 2 dargestellten Verlauf hat. Die Funktion $g_x(r)$ sagt in diesem Falle aus, daß die nächsten Nachbarn (im Abstand δ) entgegengesetzt strömen wie das Aufelektron, die übernächsten wieder im gleichen Sinn wie das Aufelektron usw.

7) Vgl. Sommerfeld-Bethe, Handbuch der Physik XXIV/2, S. 336, Gleichung (23).

Es entsteht jetzt die Aufgabe, genauer zu erklären, wie infolge der magnetischen Kraft eine solche Geschwindigkeitsverteilung zustande kommen kann. Durch die klassische magnetische Wechselwirkung kann sie nicht verursacht sein, weil hier wegen der Abstoßung antiparalleler Ströme nach dem Biot-Savartschen Gesetz

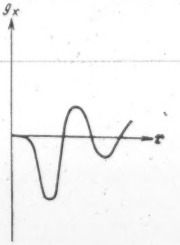


Fig. 2.

die Verteilung $g_x(r)$ nicht zum energetisch tiefsten Zustand gehört. Hingegen bewirkt die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen gleichen Spins eine Anziehung zwischen antiparallelen Strömen und ermöglicht dadurch, daß der durch die Funktion $g_x(r)$ dargestellte Zustand der energetisch tiefste ist. Genauere Ausführungen hierüber vergleiche l.c.[6]), wo noch auseinandergesetzt wird, wie es überhaupt möglich ist, daß die magnetische Austauschwechselwirkung die immer vorhandene klassische magnetische Wechselwirkung überwiegen kann. An dieser Stelle sei noch auf eine lose Analogie mit der Theorie der Überstruktur hingewiesen. Den kristallbildenden Kräften dort entspricht bei uns die elektrische Coulomb-Kraft; den verwandten Atomen, z. B. *Au* und *Cu*, entsprechen bei uns Elektronen positiver und negativer Geschwindigkeit; der kleinen Verschiedenheit zwischen den Kräften *Au-Cu*, *Au-Au* und *Cu-Cu* entspricht bei uns die kleine Verschiedenheit der Kräfte zwischen den Elektronen infolge ihrer verschiedenen Geschwindigkeiten, welche durch Hinzunahme der magnetischen Kräfte entsteht. Wir nennen diese kleinen Kräfte „Richtkräfte", da sie eine bestimmte Art von Ordnung im Elektronengas bewirken. Weil ihre Wirkung auf ein Aufelektron dadurch zustande kommt, daß die Umgebung bereits geordnet ist, sprechen wir fortan von einer inneren Richtkraft. Damit ist auch die Entscheidung darüber, ob ein Körper überhaupt supraleitend wird oder nicht, darauf zurückgeführt, ob die magnetische Austauschwechselwirkung die klassische magnetische Wechselwirkung überwiegt oder nicht. Im Rahmen des

hier vorgeschlagenen Modells ist die Elektronendichte der dafür maßgebliche Parameter. Daß diese Vorstellung auch einigermaßen zutrifft sieht man daraus, daß alle bekannten Supraleiter in einem engen Bereich des Atomvolumens liegen. Natürlich besitzen auch die Atomrümpfe, von denen wir bisher gar nicht gesprochen haben, einen Einfluß. Dieser kann vermutlich dadurch hinreichend berücksichtigt werden, daß man das Volumen der Atomrümpfe in Rechnung setzt.

Anpassung an die Erfordernisse der Quantentheorie[8])

Bevor wir den Zusammenhang dieses ziemlich anschaulichen Bildes des Elektronengases mit den Phänomenen der Supraleitung untersuchen, werden wir es einer quantentheoretischen Kritik unterziehen. Eigentlich läßt das Fermische Elektronengas eine Überstruktur überhaupt nicht zu. Überstrukturen kommen ja dadurch zustande, daß über vergessene Freiheitsgrade, z. B. Vertauschung von beinahe gleichartigen Atomen im Gitter, noch verfügt wird. Nun stellt nach London[9]) das Fermische Elektronengas bereits einen Zustand vollständiger Ordnung, nämlich im Impulsraum, dar. Eine Überstruktur im Fermi-Gas kann nur dadurch zustande kommen, daß unter dem Einfluß der magnetischen Kraft diese Ordnung im Impulsraum zugunsten einer anderen Ordnung wenigstens teilweise aufgehoben wird. Es entsteht die Frage, wie sich diese beiden Ordnungen gegenseitig ins Gleichgewicht setzen.

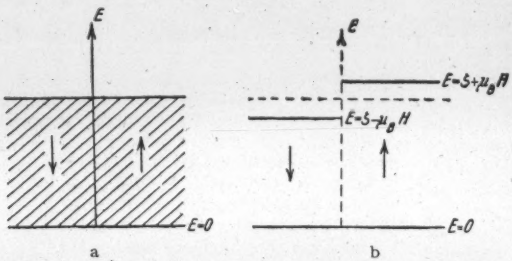


Fig. 3a und 3b. Besetzung der Energieniveaus im Metall mit Elektronen. *a* ohne Magnetfeld, *b* mit Magnetfeld. ↑ Elektronenspin parallel zum Magnetfeld, ↓ antiparallel. *E* Kinetische Energie der Elektronen.

Dieses Verhältnis studieren wir zunächst an dem Fall, daß in bekannter Weise eine äußere Richtkraft, z. B. ein homogenes Magnetfeld, auf das Elektronengas einwirkt. Und zwar wollen wir die besonders einfache Einwirkung auf den Spin untersuchen (Paulischer Paramagnetismus). Ohne Magnetfeld gibt es ebenso viele Elektronen positiven wie negativen Spins (Fig. 3a). Mit Magnetfeld liegt die parallele Einstellung des Spins gegenüber der antiparallelen Einstellung um den Energiebetrag $2\mu_b H$ tiefer (μ_b Bohrsches Magnetron). Trotzdem kehren nicht alle Elektronen ihren Spin in die energetisch günstige parallele Lage um, sondern wegen des Pauli-Verbots nur eine kleine Anzahl (Fig. 3b), gegeben durch

$$\mu_b H \cdot D(\zeta)/2$$

($D(\zeta) = (3/2)\,(n/\zeta)\,V$ = Anzahl der Energieniveaus pro Energieeinheit, ζ Fermische Grenzenergie, V Volumen). Der Gewinn an magnetischer Energie durch Ordnen im Magnetfeld beträgt daher $\mu_b^2 H^2 D(\zeta)$. Er wird um den Betrag $\mu_b H D(\zeta)/2$ verkleinert, da dafür die Elektronen wegen des Pauli-Verbots in höhere Zustände müssen. Es bleibt daher durch die neuartige Ordnung im Magnetfeld gegenüber der alten Ordnung der Energiegewinn:

$$\Delta U = \mu_b^2 H^2 D(\zeta)/2. \qquad (2)$$

Diese Gleichung ist der spezielle Ausdruck eines allgemeinen Prinzips der Fermi-Statistik, welches wir etwa folgendermaßen formulieren können: Befindet sich ein Fermi-Gas unter dem Einfluß einer Kraft, welche einem Elektron eine Wechselwirkungsenergie A aufprägt, so werden größenordnungsmäßig nur nA/ζ Elektronen von dieser Kraft beeinflußt.

Die sinngemäße Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Bahnumkehrenergie $2A_0$ ergibt als gesamte Energieerniedrigung, welche durch Bildung einer Geschwindigkeitsüberstruktur gegenüber dem ungeordneten Zustand erreicht werden kann, den Betrag:

$$\Delta U = A_0^2 D(\zeta)/2. \qquad (3)$$

Die einfache Übertragung der Gesetzmäßigkeiten von der Spinumkehrenergie auf die Bahnumkehrenergie bedeutet eine weitgehende Schematisierung, welche aber so lange angebracht ist, als man über die Feinheiten der magnetischen Wechselwirkung und die Behandlung des Mehrkörperproblems überhaupt nichts Genaueres weiß.

Der Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand erfolgt durch Errichtung

8) In diesem Abschnitt wird die Hypothese der konstanten Bahnumkehrenergie der früheren Arbeit berichtigt.

9) F. London, Phys. Rev. **54**, 947, 1938.

von Störstellen in der Geschwindigkeitsüberstruktur, dadurch, daß das Aufelektron seinen Geschwindigkeitssinn umkehrt. In Analogie zur Spinumkehr muß man annehmen, daß die Bahnumkehrenergie mit zunehmender Anzahl ΔN der Störstellen linear abnimmt und daß sie schließlich, wenn $AD(\zeta)/2$ Elektronen ihre Bahn umgekehrt haben, gleich Null wird (Fig. 4); formelmäßig kann man das so ausdrücken:

$$A(\Delta N) = A_0(1 - \Delta N/(A_0 D(\zeta)/2)) \qquad (4)$$

In der klassischen Störstellentheorie kommt das Schrumpfen der Störstellenenergie dadurch zustande, daß mit zunehmender Anzahl der Störstellen die Ordnung in der Umgebung des betrachteten Atoms zerstört wird, so daß auf dieses schließlich keine Richtkraft mehr ausgeübt wird. Dieser Sachverhalt wird in der Bragg-Williamsschen Überstrukturtheorie[10]) durch den Ordnungsparameter S beschrieben, welcher gleich Eins ist für vollkommene Ordnung und gleich

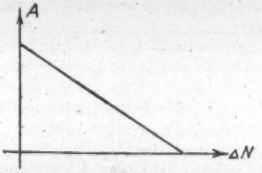


Fig. 4. Bahnumkehrenergie A als Funktion der Störstellenanzahl ΔN.

Null für vollkommene Unordnung. Für S macht Bragg-Williams mit gewisser Willkür einen linearen Ansatz:

$$S = 1 - w_\beta/F_A ,$$

wobei w_β/F_A das Verhältnis der vorhandenen Störstellen zur maximal möglichen Störstellenzahl bedeutet. In unserem Fall gilt der entsprechende Ansatz:

$$S = 1 - \Delta N/(A_0 D(\zeta)/2)$$

Gleichung (4) schreibt sich damit wie bei Bragg und Williams:

$$A = A_0 S. \qquad (4a)$$

Das Schrumpfen der Bahnumkehrenergie beim Elektronengas geht viel rascher vor sich und ist praktisch nur durch das Pauli-Verbot bedingt.

Bisher haben wir nur von Bahnumkehrprozessen gesprochen, d. h. von Prozessen, bei denen sich die Geschwindigkeitsrichtung um 180° ändert. Bei einer kleineren Richtungsänderung des Aufelektrons um den Winkel ϑ verkleinert sich die aufzuwendende Energie um den Faktor $(1 - \cos\vartheta)/2$, da ja die magnetischen Kräfte von der relativen Geschwindigkeitsrichtung abhängen. Die Folge davon ist, daß eine Zustandsänderung des Aufelektrons ohne Richtungsänderung, z. B. eine Beschleunigung durch ein elektrisches Feld, ohne weiteres möglich ist. Durch die Einführung magnetischer Kräfte wird also eine Schwierigkeit beseitigt, welche bei Einführung von richtungsunabhängigen Kräften immer vorhanden war, wieso nämlich bei Einführung einer Anregungsenergie schlechthin überhaupt noch eine Leitfähigkeit vorhanden ist, von Supraleitung ganz zu schweigen.

Deduktion der Erscheinungen

Es bleibt jetzt noch zu zeigen, inwiefern eine Geschwindigkeitsüberstruktur in der Lage ist, die unendlich große Leitfähigkeit und den vollständigen Diamagnetismus (Meißner-Ochsenfeld-Effekt), ferner den Übergang von der Supraleitung zur Normalleitung durch Erwärmung oder Magnetfelder zu erklären. Was die unendliche Leitfähigkeit betrifft, so macht man am besten darauf aufmerksam, daß die Bahnumkehrprozesse die von Peierls zur Erklärung eines endlichen Widerstands eingeführten Umklappprozesse umfassen. Sind diese wegen des dabei nötigen Energieaufwandes bei tiefen Temperaturen verboten, so wächst die Leitfähigkeit stark an. Die Peierlssche Abschätzung[11]) dürfte eine obere Grenze für die Leitfähigkeit darstellen.

Wegen der Erklärung des diamagnetischen Verhaltens und der Schwellwertkurve sei, was größenordnungsmäßige Abschätzungen anlangt, auf die früheren Arbeiten des Verfassers hingewiesen[12]).

Um die bei einer genaueren Berechnung der Schwellwertkurve auftretenden formalen Schwierigkeiten zu bewältigen, erweist es sich als nötig, die Abhängigkeit vom Winkel ϑ zu vernachlässigen und eine von ϑ unabhängige Richtungsänderungsenergie $2A$ einzuführen. Zu einer einfachen Beziehung zwischen dem magnetischen Schwellwert H_c bei $T = 0$ und der kritischen Temperatur T_c gelangt man am einfachsten durch rein energetische Betrachtungen. Für den Schwellwert gilt:

$$H^2 V/8\pi = \Delta U \qquad (5)$$

Die kritische Temperatur ist dadurch definiert, daß für $T = T_c$ die Bahnumkehrenergie A als Funktion der Temperatur berechnet, verschwinden muß. Zu diesem Zweck schreiben wir die

10) Vgl. F. C. Nix und W. Shockley, Rev. Mod. Phys. **10**, 7, 1938.

11) Vgl. Handbuch XXIV/2, S. 536, Ziffer 40.

12) H. Welker, Münch. Ber., H. II, 115, 1938; Physik. Zeitschrift **39**, 920, 1938 und Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 606, 1938.

bei einem gewissen $A(T)$ vorhandene Anzahl der „angeregten" Elektronen an:

$$\left.\begin{aligned}\Delta N(T) &= D(\zeta)\int_{\zeta+A}^{\infty} dE/(e^{(E+A(T)-\zeta)/kT}+1)\\ &= D(\zeta)\,kT\ln(1+e^{-A/kT})\,.\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Aus Gleichung (4) ergibt sich:

$$\Delta N = A_0 D(\zeta)\,(1-A/A_0)/2\,. \quad (7)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (6) und (7) erhält man daraus unter Einführung der Variablen

$$x = A/kT \quad (8)$$

als Parameterdarstellung der Funktion $A(T)$:

$$A(T)/A_0 = 1/(1+2\ln(1+e^{-x}))\,, \quad (9)$$

$$A = kTx\,. \quad (9a)$$

Die Elimination von x kann graphisch geschehen (Fig. 5 und 6), genau so wie in der Weißschen

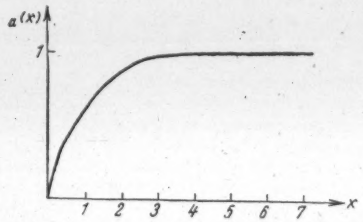


Fig. 5. $a(x) = \frac{x}{x+2\ln(1+e^{-x})}$. Zur graphischen Darstellung von Gleichung (9) und (9a) $a(x) = A/A_0$.

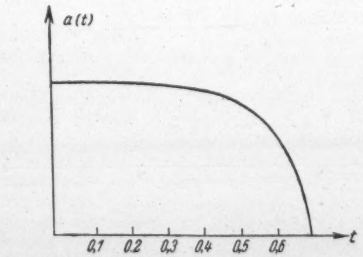


Fig. 6. Graphische Darstellung der Funktion $a(t)$, wobei $a = A/A_0$, $t = kT/A_0$.

Theorie des Ferromagnetismus oder in den Bragg-Williamsschen Arbeiten. Wie dort ergibt sich der Sprungpunkt zu:

$$T_c = (dA/kdx)_{x=0} = A_0/k\ln 4 \quad (10)$$

und damit zwischen $H(O)$ und T_0 nach Gleichung (3), (5) und (10) die Beziehung:

$$H(O) = 3\sqrt{\pi}\ln 4\,kT_c\sqrt{n/\zeta} = 7{,}35\cdot kT_c\sqrt{n/\zeta} \quad (11)$$

oder, wenn wir den Sommerfeldschen Koeffizienten $\gamma = \pi^2k^2n/2\,\zeta$ der spezifischen Elektronenwärme pro Volumeneinheit einführen:

$$H(O)/T_c\sqrt{\gamma} = \sqrt{2\,\pi/0{,}58}\,. \quad (12)$$

Der Vergleich mit Gleichung (10c) einer kürzlich von A. Sommerfeld[13]) publizierten Arbeit ergibt nach der Theorie $\alpha = 0{,}58$. Dieser Wert wird bei Indium, wo $\alpha = 0{,}63$ gemessen wird, ungefähr bestätigt. Bei Quecksilber und Thallium, wo $\alpha = 0{,}82$ bzw. $\alpha = 1{,}04$ gemessen wird, ist die Übereinstimmung schlechter. Dies dürfte daran liegen, daß wir die grundsätzliche Richtungsabhängigkeit der Bahnumkehrenergie und die von Metall zu Metall verschiedenen Anisotropieverhältnisse im Wellenzahlraum vernachlässigt haben. Aus denselben Gründen hat man im Supraleiter nicht ein Verschwinden der spezifischen Elektronenwärme wie $\exp(-A_0/kT)$, sondern ein langsameres Verschwinden, welches aber immer noch rascher vor sich geht als nach dem γT-Gesetz.

Zusammenfassung

Der Zweck der vorliegenden Arbeit besteht darin, die zu einem vollen Verständnis der Supraleitung noch zu lösenden theoretischen Probleme aufzuzeigen. Dazu werden zunächst die Fortschritte erwähnt, welche die Anwendung der Thermodynamik und der Elektrodynamik gebracht haben. Sodann wird gezeigt, wie man vom Modell der immer noch hypothetischen Elektronenflüssigkeit ausgehend zu einer Beschreibung der Phänomene der Supraleitfähigkeit gelangen kann. Insbesondere wird auch erklärt, inwiefern gerade die magnetische Austauschwechselwirkung infolge ihrer Geschwindigkeitsabhängigkeit zur Erklärung solcher Phänomene besonders geeignet ist. Das vom Verfasser in einer früheren Arbeit vorgeschlagene Bild der Geschwindigkeitsüberstruktur wird einer quantentheoretischen Kritik unterzogen. Diese führt zu einem Schrumpfen der Bahnumkehrenergie mit zunehmender Anzahl der Störstellen. Damit läßt sich die Schwellwertkurve berechnen und zum Teil Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen.

Herrn Geh. Rat A. Sommerfeld und Herrn Prof. Meißner danke ich für wertvolle Diskussionen.

13) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **118**, 467, 1941.

München, Flugfunkforschungsinstitut.

(Eingegangen 18. Januar 1943)

Die Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette

Von Otto Schmidt

Mathematisches Institut der Universität Heidelberg

Inhalt

I. Einführung: Übersicht über die verwandten Untersuchungsmethoden; Wechselwirkung, Resonanz und Energiewanderung.
II. Die Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette; Energiewanderung.
III. Die bisherigen Modelle der Nervenleitung.
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse und weitere Anwendungsmöglichkeiten; der Schlaf.

I. Einführung: Übersicht über die verwandten Untersuchungsmethoden; Wechselwirkung, Resonanz und Energiewanderung

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die in den bisherigen Arbeiten dieser Reihe entwickelten Vorstellungen gestatten, das Problem der Nervenleitung von einer ganz neuen Seite zu betrachten. Wir wollen zeigen, daß die Nervenleitung in das große Gebiet der Energiewanderung in organischen Molekülen oder Molekülkomplexen gehört, die Nichtleiter darstellen. Die charakteristische Eigenschaft dieser Energiewanderung ist, daß ihr ein Richtungssinn innewohnt und daß die Energie hierbei über weite Strecken wandert, ohne zerstreut zu werden. Die erstere Erscheinung ergibt sich aus der Konstitution des Eiweißmoleküls, die letztere ist eine Folge quantenmechanischer Resonanz; die Möglichkeit ihres Auftretens in der Eiweißkette ergibt sich auf Grund der Wechselwirkung, die durch die „Regel" beschrieben wird. Von wesentlicher Bedeutung ist auch die Lebensdauer des energiereicheren bzw. angeregten Zustandes.

Nach dem vorgeschlagenen Modell (1) erfolgt die Energiewanderung durch gekoppelte Oszillatoren beschränkter Lebensdauer, die durch *B*-Elektronen periodisch verteilter Doppelbindungen der Eiweißkette dargestellt werden; sie ist ein Wechselwirkungseffekt und wie der Krebsprozeß (III. s. u.) in erster Linie ein Eiweißproblem (1). Es ist so möglich, eine bis ins einzelne gehende, modellmäßige Beschreibung der Nervenleitung zu geben, die mit den experimentellen Erfahrungen weitgehend übereinstimmt; das vorgeschlagene Modell erhält dadurch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Da die Wechselwirkung hierbei eine Hauptrolle spielt, sollen die bisher erzielten Ergebnisse in einer kurzen Übersicht zusammengestellt werden.

In den drei Arbeiten dieser Reihe [I (2a), II (2b), III (2c)] wurde versucht, das Valenzproblem bei ungesättigten organischen Verbindungen auf einem neuen Wege zu lösen. Der bisher erzielte Erfolg spricht dafür, daß der eingeschlagene Weg der richtige ist.

Um zu möglichst einfachen, leicht rechenbaren Modellen zu gelangen, wurde folgendermaßen verfahren: Entsprechend den Ausführungen von E. Hückel werden die ungesättigten organischen Verbindungen, die von allen die wichtigsten und zahlreichsten sind und zu denen auch die Eiweißverbindungen gehören, durch ihren Gehalt an nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden, locker gebundenen Valenzelektronen charakterisiert; sie bestimmen in erster Linie das physikalische und chemische Verhalten der ungesättigten Verbindungen. Diese Valenzelektronen werden im Gegensatz zu den in einfachen Bindungen unterzubringenden, fester gebundenen *A*-Elektronen *B*-Elektronen genannt.

Die *B*-Elektronen werden in erster Näherung als „frei" und in einem Kasten „eingesperrt" betrachtet, der unter Umständen unterteilt sein kann. Gruppen von 2, 6, 10 *B*-Elektronen bilden mehr oder weniger abgeschlossene Systeme. Die Berechnung der Wellenfunktionen der *B*-Elektronen erfolgt mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung für $V = \text{konst} = 0$, wie in der Sommerfeldschen Metalltheorie. Der Wechselwirkung wird bereits in der ersten Näherung durch das Kastenmodell in gewissem Umfang Rechnung getragen, da ihm die Endlichkeit des Molekülradius zugrunde liegt, die eine Folge der Austauschenergie ist (3a). Als Parameter gehen in die Gleichung das Ionisationspotential der betreffenden Verbindung und der Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms ein. Die chemischen, optischen und magnetischen Eigenschaften der Aromaten werden bereits in erster Näherung weitgehend richtig wiedergegeben (I, II).

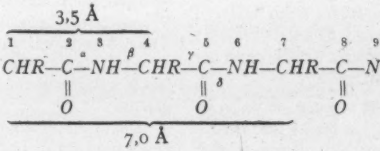
In zweiter Näherung wird die Wechselwirkung berücksichtigt, die die *B*-Elektronen aufeinander und auf die *A*-Elektronen ausüben. Diese Wechselwirkung wird durch die „Regel" beschrieben, für die eine Ableitung auf Grund des Pauli-Prinzips an Hand der Arbeiten von Ewald und Hönl sowie des Korrelationseffektes von Wigner und Seitz gegeben wurde (III). Die vom Verfasser entwickelte Regel ist ganz allgemein gültig und stellt eines der wichtigsten Gesetze der organischen Chemie dar. Sie beherrscht die Spaltungs- und Umwandlungsreaktionen ungesättigter organischer Verbindungen und spielt bei einer Reihe organisch-chemischer und physiologischer Prozesse, insbesondere

solcher, an denen Eiweißverbindungen beteiligt sind wie beim Krebsprozeß, eine entscheidende Rolle (III). Auf der Nichtberücksichtigung der Wechselwirkung beruhen zum größten Teil die Differenzen zwischen dem Hückelschen Modell des Äthylens und Benzols (2d), der Paulingschen Resonanz von Valenzbildern (2e) und den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen (II, III).

Der Wert der Wechselwirkungsenergien liegt bei mittleren Entfernungen um 1 eV, ist aber bei größeren Abständen naturgemäß kleiner (III).

Wir setzen im folgenden die Fortpflanzung der Erregung im Nerven, also die von einem Reiz ausgelöste Nervenleitung, gleich Energiewanderung in der Eiweißkette der Neurofibrillen und begründen dies im folgenden Abschnitt; unsere Aufgabe ist es also, den Mechanismus dieser Energiewanderung auf Grund der Wechselwirkung und quantenmechanischen Resonanz klarzustellen.

Die Möglichkeit der Resonanz ergibt sich daraus, daß in den Eiweißketten periodisch verteilte Doppelbindungen vorhanden sind, die auf Grund der „Regel" Wechselwirkungseffekte ausüben, wie wir sehen werden. Im Grundzustand enthält die Eiweißkette periodisch verteilte Doppelbindungen in den $C{=}O$-Bindungen der Peptidkette, die wir der Einfachheit geradlinig statt zickzackförmig schreiben:



(1)

Nach der „Regel" bildet die Störstelle ein ungekoppeltes B-Elektron, das im Radikal schon im Grundzustand vorhanden ist, bei der mehrfachen Bindung aber erst durch Anregung entsteht (III). Wir beschränken uns im folgenden auf diejenigen Störstellen, die durch Anregung von B-Elektronen von Doppelbindungen auftreten, da diese sich allein bei den hier zu behandelnden Problemen finden.

Nach der „Regel" gehen von der Störstelle alternierende Schwankungen der Bindungsfestigkeit und Elektronendichte aus, von denen uns hier nur die letzteren interessieren; sie pflanzen sich mit abnehmender Intensität durch das Molekül fort und werden durch das folgende Schema wiedergegeben:

Tabelle I

Stellung	Elektronendichte	Stellung	Elektronendichte
α	verstärkt	δ	wenig geschwächt
β	geschwächt	ε	kaum verändert
γ	weniger verstärkt		

Die Bezeichnungsweise für die Stellung ergibt sich aus der Formel (1); hier stehen die $C{=}O$-Doppelbindungen zueinander in δ-Stellung.

Wir fragen nun nach derjenigen Lage der Doppelbindungen zueinander, bei der die Anregungsenergie durch Resonanz übertragen werden kann. Offenbar ist dies dann der Fall, wenn die von der Störstelle aus verlaufende Dichteänderung in der nächsten Doppelbindung eine Dichteerhöhung hervorruft; denn diese vermehrt ja durch Steigerung der Nullpunktsenergie die Wahrscheinlichkeit des Übergangs in den angeregten Zustand, so daß wie bei dem mit Dichteerhöhung beginnenden Zusammenstoß bei genügend kleiner Resonanzunschärfe quantenmechanische Resonanz eintreten kann.

Man ersieht aus Tabelle I, daß die zum Quantensprung erforderliche Dichteerhöhung nur dann eintreten kann, wenn die periodisch verteilten Doppelbindungen zueinander in α- oder γ-Stellung stehen. Der erstere Fall scheidet aus, da organische Ketten, die viele Doppelbindungen in α-Stellung zueinander besitzen, nicht bekannt sind; es wären geradlinige Kohlenstoffketten, die an ihren Enden Reste tragen und wahrscheinlich nicht existenzfähig sind. Es bleibt also nur der Fall übrig, daß die Doppelbindungen zueinander in γ-Stellung stehen. Dieser Fall liegt bei der Eiweißkette im Grundzustand nicht vor, kann aber bei einer Anregung leicht erreicht werden, wie wir sehen werden.

Der einfachste Fall zweier in γ-Stellung zueinander stehenden Doppelbindungen wird durch das Diolefin:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\underset{\alpha}{CH}{-}\underset{\beta}{CH_2}{-}\overset{2}{\underset{\gamma}{CH}}{=}CH_2 \qquad (2a)$$

dargestellt. Wird die Doppelbindung 1 angeregt, so ist die Bindung α verstärkt, die Bindung β geschwächt, während bei Anregung von 2 das

Umgekehrte der Fall ist. Die Dichteverteilung ist dementsprechend. Sind beide Doppelbindungen angeregt, so ist die Bindungsfestigkeit und Dichte in α und β in Gleichung (2a) die gleiche; eine Resonanz kann in diesem Falle ebensowenig eintreten, wie wenn beide Doppelbindungen nicht angeregt sind.

Wenn nur eine der beiden Doppelbindungen angeregt ist, dann haben wir den typischen Fall der quantenmechanischen Resonanz im Sinne von Kallmann und London (4), mit dem einen Unterschied, daß sich hier der Resonanzvorgang innerhalb desselben Moleküls abspielt, während er bei Kallmann und London zwischen verschiedenen Atomen bzw. Molekülen stattfindet. Prinzipiell ändert dies nichts, da man ja auch die miteinander in Resonanz tretenden Systeme im Augenblick des Zusammenstoßes als eines zu betrachten hat. Die Anregung überträgt sich in unserem Beispiel von 1 auf 2 durch einen Kopplungsmechanismus, wie er sich aus der „Regel" ergibt. Erfolgt, wie dies meist der Fall ist, die Anregung von 1 plötzlich, dann wird in 2 ein Energiestoß auftreten, so daß der Resonanzmechanismus dem sehr ähnlich wird, der bei einem Stoß zweiter Art sich findet, bei dem die Anregungsenergie von einem Stoßpartner auf den anderen übergeht, wenn die Voraussetzungen zur Resonanz gegeben sind. Im obigen Fall haben wir es mit annähernd scharfer Resonanz zu tun, da die beiden Doppelbindungen vollkommen gleich gebaut sind. Die zwischen beiden Doppelbindungen liegende CH_2-Gruppe hat dann in erster Näherung die Rolle einer Kopplung. Wenn das System isoliert ist, wird die Anregungsenergie fortwährend, ohne zerstreut zu werden, zwischen den beiden Doppelbindungen 1 und 2 hin und her oszillieren.

In dem Diolefin [Gleichung (2a)] sind die beiden Doppelbindungen vollkommen gleich gebaut. Dies ändert sich aber schon, wenn wir die Zahl der Doppelbindungen um eine vergrößern. In dem Triolefin:

$$CH_2\overset{1}{=}CH-CH_2-CH\overset{2}{=}CH-CH_2-CH\overset{3}{=}CH_2$$

ist die mittlere Doppelbindungsgruppe nicht nur der Lage, sondern auch der Zusammensetzung nach von 1 und 3 verschieden. Je länger die Kette wird, um so mehr Differenzen treten in den Randpartien auf, während in der Mitte die Unterschiede immer mehr verschwinden. Wächst schließlich die Zahl der Kettenglieder über alle Maßen, so sind die Differenzen auf die relativ schmalen Randpartien beschränkt. Abgesehen von diesen, liegt überall eine Resonanz vor, die wir als annähernd scharf bezeichnen dürfen. Im Falle der Eiweißkette liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, aber auch in vieler Beziehung ähnlich, wie wir sehen werden.

Kallmann und London haben gezeigt (4), daß die quantenmechanische Resonanz wegen der großen Stärke der Atomfelder nicht sehr scharf zu sein braucht, daß der Umsatz noch auf Entfernungen stattfindet, die die gaskinetischen Atomradien weit übertreffen, und daß endlich diese Umsetzungen bei unscharfer Resonanz mit sehr großer Schnelligkeit vor sich gehen, so daß die hierzu benötigte Zeit 10^{-13} sec beträgt.

Die Energieübertragung bei einem Resonanzvorgang erfolgt bekanntlich mit um so größerer Wahrscheinlichkeit, je kleiner die Energiemenge ist, die dem Betrag der kinetischen Energie entnommen oder an sie abgegeben wird, d. h. je kleiner der Energieumsatz ist (5a). Dies ist bei kleiner Resonanzunschärfe der Fall. Die Verhältnisse liegen am günstigsten bei einer Resonanz gleicher Arten von Atomen oder Atomgruppen, wie in obigen Beispielen, da hier eine Reihe von Resonanzmöglichkeiten vorhanden ist.

Bei dem vorgeschlagenen Modell tritt an den Enden des Nerven keine Potentialdifferenz auf, wenn die Erregung vom Ende weggewandert ist, da ja die Energiewanderung auf Resonanz beruht. Bekanntlich pflanzt sich die Erregung im Nerven an allen Stellen mit gleicher Geschwindigkeit fort (6); auch tritt noch auf erhebliche Entfernung keine merkliche Abnahme der Intensität der Erregung bei der Leitung ein. Man wird daher erwarten, daß die Resonanzunschärfe klein ist.

II. Die Nervenleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette; Energiewanderung.

Wir gehen bei unseren Überlegungen von dem Gedanken aus, daß die Nervenleitung ein Vorgang in den Eiweißketten der Neurofibrillen ist. Dieser Standpunkt (1) ist durchaus nicht selbstverständlich, denn er wird in keinem der in den heutigen Lehrbüchern beschriebenen Modellen der Nervenleitung (7) vertreten.

Wenn auch in der Pflügerschen Hypothese des Riesenmoleküls von der Ganglienzelle bis zur Nervenendigung (8), in Herings Assimilations- und Dissimilationsideen (9), die von Verworn (9) fortgesetzt wurden, in Bethes Theorie der Nervenvorgänge (10) die Eiweißketten der Neurofibrillen zum mindesten in nuce eine Rolle spielen, so hat sich doch keine dieser Theorien durchsetzen können. Heute sind ganz andere Vorstellungen maßgebend, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden.

Und doch liegt der Gedanke, daß es die Eiweißverbindungen sind, in denen sich die Nervenleitung abspielt, außerordentlich nahe. Denn alle lebenswichtigen Vorgänge im Organismus, wie z. B. die bei der Zellteilung, sind in erster Linie Reaktionen der Eiweißverbindungen. Die unendliche Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die sich in der lebenden Zelle und im Körper abspielen, bedarf eines Instrumentes, das selbst einer unendlich mannigfaltigen Verwendung fähig ist. Das aber sind die Eiweißverbindungen. Zu den allerverschiedensten Zwecken werden sie im Organismus verwandt: als tote Bausteine im Gerüsteiweiß, als lebenswichtige Bestandteile des Kernes, insbesondere der Chromosomen, als Enzyme bei den verschiedensten Betätigungen der Organe der Lebewesen. Viele Eiweißketten enthalten Millionen von Aminosäureresten, denen 22 verschiedene Aminosäuren zugrunde liegen

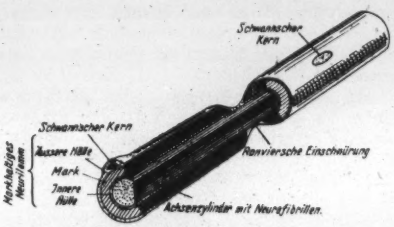


Fig. 1. Stück einer markhaltigen Nervenfaser, schematisch. (Nach Abderhalden.)

können. Unabsehbar sind die Kombinations- und Variationsmöglichkeiten beim Aufbau solcher Riesenmoleküle; unendlich fein abgestimmt die Energieunterschiede der einzelnen Zustände. Sie bilden das geeignete Instrument, auf dem sich nicht nur der relativ einfache Prozeß der Nervenleitung, sondern auch der wesentlich kompliziertere des Denkens und der Erinnerung abspielt.

Aber auch bei der Untersuchung des Nerven tritt die Bedeutung der Eiweißketten in den Vordergrund. Die Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung eines Stückes einer markhaltigen Nervenfaser nach Abderhalden (11a). Die markhaltigen Nerven der Wirbeltiere bestehen bekanntlich aus einem zentralen Strang von Neurofibrillen, die in dem Achsenzylinder untergebracht sind; der Strang ist von einer Mark- oder Myelinscheide umgeben. Mark und Neurofibrillen sind von einer wässerigen Flüssigkeit erfüllt, die Salze und andere Substanzen enthält. Die Feinstruktur der Myelinscheide hat W. J. Schmidt ermittelt (12); sie besteht aus Gerüsteiweiß (Neurokeratin) und Lipoiden (Lezithin, Kephalin, Cholesterin), die wegen ihres fettartigen Charakters das Nerveninnere gegen die äußere Körperflüssigkeit abschließen und die Voraussetzung für die Ausbildung von Konzentrationsunterschieden außerhalb und innerhalb des Nerven bilden; hier spielt insbesondere der höhere Gehalt des Nerveninnern an K^+-Ionen eine Rolle, der bei dem vorliegenden Modell eine ganz andere Deutung findet wie bei den bisherigen, wie wir sehen werden.

Die Neurofibrillen sind faserartige Eiweißverbindungen, die aus Bündeln einander annähernd paralleler Eiweißketten (12b) bestehen; sie sind, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, durch die innere Hülle von dem Mark geschieden, das seinerseits wieder durch die äußere Hülle von der Körperflüssigkeit getrennt ist. Man sieht, daß der Raum, in dem sich das Mark befindet, durch Ranviersche Einschnürungen in Teile zerfällt, die nicht miteinander in Verbindung stehen. Dagegen verlaufen die den Achsenzylinder erfüllenden Neurofibrillen durch den ganzen Nerven. Die Neurofibrillen haben wir als Träger der Nervenleitung zu betrachten; dem entspricht es, daß es zwar Nerven ohne Mark, aber nicht Nerven ohne Neurofibrillen gibt (7c).

Aus Formel (1) ersieht man, daß die Eiweißkette zwar eine periodische Anordnung der $C{=}O$-Gruppen enthält, die sich röntgenographisch durch die Periodizitäten von 7,0 bzw. 3,5 Å geltend macht, daß aber die $C{=}O$-Gruppen zueinander in δ-Stellung stehen, in der sie nicht voneinander angeregt werden können.

Nun ist aber aus zahlreichen Beobachtungen bei Eiweißverbindungen bekannt, daß die $C{=}O$-Gruppen durch Wanderung der Wasserstoffatome der beiden Nachbargruppen CHR und NH in die Enolform $C(OH)$ übergehen können; die Wasserstoffatome der genannten Gruppen sind ja gemäß der „Regel" locker gebunden, da sie in β-Stellung zur $C{=}O$-Gruppe stehen. Bei dieser Enolisation können zwei verschiedene Arten von Doppelbindungen entstehen:

$$1.\ CR{=}C(OH) \quad \text{und} \quad 2.\ C(OH){=}N\,,$$

die auch in spiegelbildlicher Form vorliegen können. Diese stehen nunmehr zur nächsten $C{=}O$-Doppelbindung in γ-Stellung, so daß Anregung erfolgen kann (vgl. Abschnitt I).

Die Bildung beider Arten von Enolgruppierungen ergibt sich aus den Erscheinungen der Razemisierung der Aminosäuren des Eiweißes und dem Verhalten der Dipeptidasen.

Kossel und seine Mitarbeiter haben zuerst beobachtet (13), daß bei der Behandlung von

Eiweiß mit verdünntem Alkali Razemisierung der Aminosäuren des Eiweißes eintritt; diese Razemisierung wird bei energischer Behandlung mit verdünntem Alkali vollständig (14). Es werden also bei diesem Prozeß die normalerweise der *l*-Reihe angehörigen Aminosäuren des Eiweißes in ein Gemisch von *l*- und *d*-Aminosäuren verwandelt, d. i. razemisiert. Nach der bekannten Theorie der Razemisierung (15) ist dies folgendermaßen zu verstehen: Die $CO—\overset{*}{C}HR—NH$-Gruppe besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, das durch ein Sternchen bezeichnet ist. Unter dem Einfluß des Alkalis geht diese Gruppe unter Verlust des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in die Enolgruppierung $C(OH)=CR—NH$ über, die dann bei der Rückverwandlung in die obige Gruppierung gemäß dem Schema:

$$CO—CHR—NH \longrightarrow C(OH)=CR—NH \longrightarrow CO—CHR—NH \qquad (3)$$

die Möglichkeit der Bildung beider optischer Antipoden liefert. Bei dieser Umwandlung handelt es sich um eine Keto-Enol-Isomerisation. Die andere Umwandlungsmöglichkeit:

$$NH—CO—CHR \longrightarrow N=C(OH)—CHR \longrightarrow NH—CO—CHR \qquad (4)$$

stellt die Lactam-Lactim-Isomerisation dar; hierbei ist kein optisch aktives Kohlenstoffatom beteiligt; eine Razemisierung kann also hier nicht eintreten; sie wird z. B. von Bergmann und Zervas (16) der Reaktion der Dipeptidase zugrunde gelegt.

Es muß hier betont werden, daß das Verschwinden des optisch aktiven (asymmetrischen) Kohlenstoffatoms in Gleichung (3) bei der Enolisierung nicht notwendig die Razemisierung zur Folge hat. Wenn die Unterlage, auf der die Keto-Enol-Isomerisation stattfindet, selbst optisch aktiv ist, so wird nach bekannten Grundsätzen der „asymmetrischen Synthese" (17) die Bildung eines bestimmten Antipoden bevorzugt. Ein solcher Fall liegt offenbar bei der Nervenleitung vor, da die Eiweißketten in den Fibrillen gebündelt sind und aus optisch aktiven Aminosäuren der *l*-Reihe bestehen; bei der Rückverwandlung der Enolform wird also der *l*-Antipode bevorzugt entstehen. Man wird hieraus den Schluß ziehen, daß nicht in allen Eiweißketten eines Bündels an der gleichen Stelle Enolisation eintreten darf, denn sonst müßten sich bei der Nervenleitung nach diesem Modell Razemisierungserscheinungen zeigen, die bisher bei lebenswichtigen Eiweißverbindungen unter normalen Verhältnissen nicht oder nur in ganz geringfügigem Maße beobachtet wurden. Die gegenseitige Kopplung in dem Bündel der Eiweißketten verhindert die Razemisierung natürlich nur dann, wenn nicht alle Eiweißketten an der Leitung beteiligt sind. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß ein Teil der Eiweißketten nicht durch den ganzen Nerven durchlaufen, sich also eine Erregung in ihnen auch nicht fortpflanzen kann. Wir werden sehen, daß dies in der Tat sehr wahrscheinlich ist.

Der Nervenleitung liegt hiernach die Bildung einer der beiden Gruppen a) $C(OH)=CR$ und b) $N=C(OH)$ zugrunde. Den Verlauf der aufeinanderfolgenden Stufen eines Leitungsvorgangs in einem Abschnitt der Eiweißkette schildert für den Fall a) das folgende Schema, dessen nullte, hier nicht verzeichnete Stufe den Abschnitt im Grundzustand, also mit unangeregter $C=O$-Gruppe, darstellt. Der Anregungszustand ist durch ein Sternchen an dem C-Atom der Gruppe gekennzeichnet. Das Schema umfaßt fünf Stufen; die fünfte entspricht der zweiten.

1. $\overset{*}{C}O—CHR—NH—CO—CHR—NH$
2. $\overset{*}{C}(OH)=CR—NH—CO—CHR—NH$
3. $\overset{*}{C}(OH)=CR—NH—C(OH)=CR—NH$
4. $C(OH)=CR—NH—\overset{*}{C}(OH)=CR—NH$
5. $CO—CHR—NH—\overset{*}{C}(OH)=CR—NH$

Nach diesem Schema muß die Lebensdauer des angeregten Zustandes größer sein als die Zeit, die zur Enolisation benötigt wird. Da erstere zwischen 10^{-2} und 10^{-8} sec schwankt (5) und das betreffende H-Atom in 1. wegen seiner Position in β zur Störstelle sehr beweglich ist, dürfte diese Annahme zutreffen. Daß in Stufe 3 auch die zweite Enolgruppe gebildet wird, liegt daran, daß hier durch die Dichteerhöhung in γ-Stellung bereits eine schwache Anregung gegeben ist und die Resonanz die Bildung der Enolgruppe begünstigt.

In obigem, zu Formel (1) spiegelbildlichen Schema liegt in Stufe 5 die zur angeregten Enolgruppe in γ-Stellung befindliche $C=O$-Doppelbindung, die nicht eingezeichnet ist, wiederum nach rechts, womit der Richtungssinn gegeben ist.

Die Energie des Gesamtvorgangs wird bestimmt durch die Anregungsenergien der beiden

Gruppierungen a) und b), die als verschieden betrachtet werden entsprechend ihrer verschiedenen Konstitution; die Energie zur Enolisierung im angeregten Zustand dürfte klein sein.

Die Ultraviolettabsorption der Eiweißkörper in Lösung weist Maxima bei 2800—3000 Å auf, die durch Alkalizusatz erhöht und nach Rot verschoben werden (18).

Die Anregungsenergie liegt daher für Eiweiß in Lösung um 4 eV; dieser Wert dürfte bei Adsorption in den Fibrillen und der schwachen Alkalität der Nervenflüssigkeit noch sinken.

Wir fassen die bisherigen Ergebnisse noch einmal kurz zusammen: Im Grundzustand besitzt die Eiweißkette keine Störstellen, da die Doppelbindungen der $C{=}O$-Gruppen nicht angeregt sind; diese stehen zueinander in δ-Stellung, in der sie Anregungen voneinander nicht empfangen können; erst wenn eine $C{=}O$-Gruppe in die Enolform übergeht, dann steht die so erhaltene neue Doppelbindung, die der $C{=}C$- bzw. der $N{=}C$-Gruppe zur nächsten $C{=}O$-Gruppe in γ-Stellung. Nunmehr ist die Anregung letzterer durch die Dichteerhöhung erleichtert und gleichzeitig tritt zwischen den Enolgruppen gleicher Art Resonanz ein.

Nach einer gewissen Zeit wandelt sich die unbeständige $C{=}(OH)$- (Enolform) wieder in die beständige $C{=}O$-Gruppe (Ketoform) zurück und die Anregungsenergie wandert weiter. Man ersieht aus der Formel (1) leicht, daß z. B. die $C{=}O$-Gruppe 5 sowohl durch Wandern des Methinwasserstoffs von 4 wie des Amidwasserstoffs von 6 in die tautomere Enolform verwandelt werden kann. Durch Bildung einer der beiden Gruppierungen ist der Richtungssinn der Bildung weiterer Störstellen bereits gegeben. Im ersten Fall werden weitere Störstellen nur nach links gebildet, und zwar so, daß ausschließlich $C{=}C$-Doppelbindungen entstehen, im zweiten Fall werden nur nach rechts neue $C{=}N$-Doppelbindungen auftreten. Denn wenn z. B. die $C{=}O$-Gruppe 7 in der Formulierung (5)

$$\underset{1}{CO}\text{—}\underset{2}{NH}\text{—}\underset{3}{CHR}\text{—}\underset{4}{C(OH)}{=}\underset{5}{N}\text{—}\underset{6}{CHR}\text{—}\underset{7}{CO}\text{—}\underset{8}{NH} \tag{5}$$

angeregt ist, dann sind zwei Möglichkeiten der Enolbindung vorhanden: durch Wanderung des Wasserstoffs von 6 und des von 8; aber nur in letzterem Falle entsteht eine der ersten gleiche Gruppierung $C(OH){=}N$, die mit der ersten in Resonanz steht und daher bevorzugt gebildet wird.

Man sieht, von welcher Bedeutung es für die Nervenleitung ist, daß sie in einer Eiweißkette und nicht in einer reinen Kohlenstoffkette erfolgt; denn nur in ersterem Falle, in der in den beiden möglichen Richtungen zwei verschiedene Arten von Enolbindungen liegen, kann sich der für die Nervenleitung unbedingt erforderliche Richtungssinn ergeben. So verläuft bei dem durch Formel (5) gegebenen Beispiel die Erregungswelle nach rechts. Bei spiegelbildlicher Form der Kette ist natürlich der Richtungssinn entgegengesetzt. Analoges gilt für die Bildung der $CR{=}C(OH)$-Gruppe, die in der Kette (1) nach links verlaufen würde.

Wenn nun gleichzeitig von beiden Kettenenden Reize ausgehen, so führt dies, wie man leicht sieht, an der Begegnungsstelle zur Bildung der Konfiguration (6):

$$CO\text{—}NH\text{—}CHR\text{—}C(OH){=}N\text{—}CR{=}C(OH)\text{—}NH\text{—}CHR\text{—}CO \tag{6}$$

Diese Gruppierung konjugierter Doppelbindungen stellt aber eine Sperrschicht dar, da die nächsten $C{=}O$-Doppelbindungen sich in δ-Stellung befinden.

Im Organismus verlaufen die Erregungen normalerweise von den Nervenenden aus zentripetal oder zentrifugal; sie haben also einen ausgesprochen vektoriellen Charakter. Wenn der Reiz zum Beispiel durch einen Stromstoß auf die Mitte des Nerven erfolgt, so verläuft die Erregung nach beiden Seiten; ihre Bewegung ist auch hier wieder vektoriell, da sie ja jeweils das Nervenende erreicht.

Somit folgen die beiden fundamentalen Eigenschaften der Nervenleitung, daß

1. die Fortpflanzung der Erregung einen vektoriellen Charakter hat, indem sie die einmal eingeschlagene Richtung beibehält,
2. daß nicht gleichzeitig von den beiden Nervenenden Erregungen in entgegengesetzter Richtung durch den Nerven geschickt werden können,

auf Grund der Wechselwirkung gemäß der „Regel" aus der periodischen Anordnung der Störstellen in den beiden verschiedenen Arten von Enolgruppierungen in der Eiweißkette.

In der Leitungsrichtung sind die an der Spitze des „Impulses" liegenden angeregten Doppelbindungen die jüngsten, die am Schwanze liegenden die ältesten; die letzteren „erlöschen" zuerst; auch hierdurch wird der eindeutige Richtungssinn der Fortpflanzung der Erregung gewährleistet. Es sind also zwei Momente, die den Richtungssinn der Fortpflanzung sicherstellen:

1. die Resonanz zwischen gleichartigen Gruppen $CR{=}C(OH)$ bzw. $C(OH){=}N$ und
2. die beschränkte Lebensdauer der Enolgruppierung, die die Weiterleitung vom älteren zum jüngeren Anregungszustand festlegt.

Beide Momente fehlen bei der reinen Kohlenstoffkette, da hier keine verschiedenen Gruppen von Doppelbindungen vorkommen und auch die Doppelbindungen keine beschränkte Lebensdauer aufweisen.

Von welcher Bedeutung nach diesem Modell die Anwesenheit der beiden verschiedenen Arten von Enolgruppen ist, erkennt man am besten aus folgendem Schema, in dem die NH-Gruppen der Eiweißkette durch CH_2-Gruppen ersetzt sind. Man sieht ohne weiteres, daß hier die Bildung der Konfiguration 3b ebenso wahrscheinlich ist wie die von 3a; 3b stellt aber eine Sperrschicht dar im Gegensatz zu 3a; ihre Bildungsmöglichkeit würde eine geregelte Leitung ausschließen. Die einzelnen Phasen lauten:

1. $CO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2$
2. $C(OH){=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2$

3a. $C(OH){=}CH{-}CH_2{-}C(OH){=}CH$

3b. $C(OH){=}CH{-}CH{=}C(OH){-}CH_2$

Es ist durchaus möglich, daß mit den obigen Vorgängen noch andere gekoppelt sind, z. B. solche, die die Bildung von Enolgruppen und damit die Weiterleitung der Erregung begünstigen. Hierhin dürfte auch der Gehalt der Nervenflüssigkeit an K^+-Ionen gehören, der den der Körperflüssigkeit erheblich übertrifft. Die Nervenflüssigkeit ist wie die anderen Körperflüssigkeiten ganz schwach alkalisch; die p_H-Ionenkonzentration schwankt zwischen 7,3 und 7,5. Nervenflüssigkeit und Nervensubstanz enthalten leicht hydrolisierbare Alkaliverbindungen in den Bikarbonaten und Alkalisalzen der Eiweißverbindungen. Der Grad der Hydrolyse ist aber vom Atom- bzw. Ionenvolumen des betreffenden Alkalimetalls abhängig, da das Ionisations- und Dissoziationspotential um so kleiner sind, je größer der betreffende Radius ist; dieser ist beim Kalium erheblich größer als beim Natrium. Man wird also bei Gegenwart von Kaliumverbindungen eine Erhöhung der Hydrolyse erwarten, die durch Bildung von OH-Ionen di Enolisation erleichtert.

Es ist nicht nötig, daß die Erregung durch eine einzige Enolgruppe weitergeleitet wird; es kann auch eine größere Zahl zusammenhängender durch die Eiweißgruppe wandern; das hängt in erster Linie von der Lebensdauer des angeregten Zustandes ab. Auch wird die Fortpflanzung der Erregung nicht auf eine einzige Eiweißkette der Nervenfaser beschränkt sein, vielmehr werden, je nach der Intensität des Reizes, eine entsprechend große Zahl beteiligt sein. Nur eine metallische Leitung, wie z. B. beim Graphit, ist nicht möglich, da Eiweißverbindungen Nichtleiter sind.

Nach der hier entwickelten Vorstellung weist der „Impuls", der durch die Gruppe angeregter Enolkonfigurationen dargestellt wird, gegenüber dem unangeregten Teil der Kette eine Potentialdifferenz auf, die durch den Anregungszustand bedingt ist. Legt man Elektroden an den erregten Nerven an, so werden sich die Stellen, an denen sich gerade die Erregung befindet, gegenüber den nicht erregten negativ verhalten. Das ist aber genau das, was beobachtet wurde (11b); es ist charakteristisch für die von den Physiologen so eingehend untersuchten Aktionsströme (7a).

Das Gebiet dieser „Aktionsströme" ist Gegenstand außerordentlich zahlreicher Untersuchungen, nicht nur am lebenden, sondern auch am toten, abgeschnittenen Nerven; im letzteren Falle wird der „Impuls" durch einen Stromstoß mittels angelegter Elektroden erzielt; hier liegen indes vielfach besondere Verhältnisse vor, die eine Verwertung der gewonnenen Ergebnisse für die Theorie der Nervenleitung erschweren. Eine Reihe namhafter Physiologen wie Bethe (19), Adrian (19), Winterstein (19) haben darauf hingewiesen; Liesegang hat eingehend hierüber berichtet (19). Wir können auf diese Verhältnisse hier nicht eingehen. Für unsere Zwecke genügt es, daß das vorliegende Modell die Erscheinungen des Aktionsstromes am lebenden Nerven richtig wiedergibt.

Wir haben oben den Standpunkt vertreten, daß die Leitungsbahnen der Nerven durch Eiweißketten gebildet werden, die den ganzen Nerven durchlaufen. Diese These erscheint durchaus gerechtfertigt. Nach den Untersuchungen von Staudinger (20) und K. H. Meyer und Mark (21) werden die Eiweißketten durch normale Valenzen zusammengehalten und bilden Riesenmoleküle. Bei einem mittleren Molekulargewicht von 115 für die Aminosäurereste, wie es Bergmann und Niemann bei ihren Untersuchungen über die Struktur wichtiger tierischer Eiweißverbindungen gefunden haben (22), würde

das Molekulargewicht unter Zugrundelegung der halben Identitätsperiode der Eiweißkette mit 3,5 Å betragen bei einer Kette von

$$1\text{ cm } 115/(3{,}5 \cdot 10^{-8}) = 3{,}3 \cdot 10^{9}$$
$$1\text{ m } \quad = 3{,}3 \cdot 10^{11}.$$

Der letzte Wert entspricht ungefähr dem Molekulargewicht des Eiweißes von Bacillus prodigiosus, während die Werte für die größten Virusarten Ricketтsia und Psittakosis um etwa eine Zehnerpotenz kleiner sind (23).

Es muß indes berücksichtigt werden, daß die obigen Werte Maximalwerte sind; denn sie sind unter der Annahme berechnet, daß alle Eiweißketten die gleiche Länge, also das gleiche Molekulargewicht haben; eine solche Annahme ist aber ganz unwahrscheinlich. In allen bisher beobachteten Fällen stellen die Molekulargewichte der Eiweißkörper Mittelwerte dar, besonders wenn es sich um Kettenmoleküle, nicht um kugelförmige Anordnungen (24) handelt. Die zugehörigen Einzelwerte schwanken in mehr oder weniger weiten Grenzen. Man wird also erwarten, daß nur ein Teil der Eiweißketten den ganzen Nerven durchläuft und demnach an der Leitung beteiligt ist; der Rest bildet kleinere Stücke, die zwischen den durchlaufenden Ketten angeordnet sind. Wir haben oben gesehen, daß das Modell ebenfalls eine solche Anordnung liefert.

Größenordnungsmäßig stimmen also die oben angegebenen Zahlen über das Molekulargewicht der Eiweißketten mit der Annahme überein, daß die die Leitung bewirkenden Eiweißketten den ganzen Nerven durchlaufen. Nur dem Organismus war es bisher möglich, solche Riesenketten als nahezu gerade Einzelfäden aufzubauen.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Erregung durch die Kette fortpflanzt, ist offenbar von zwei Geschwindigkeiten abhängig:

1. von der, mit welcher die Isomerisation zur Enolgruppe erfolgt, und
2. von der Geschwindigkeit der Übertragung durch quantenmechanische Resonanz.

Letztere Geschwindigkeit können wir gegenüber der ersten vernachlässigen, da sie erfahrungsgemäß größer ist. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses wird ja durch die kleinste Geschwindigkeit der Teilprozesse bestimmt. Die Zeit, die zur Nachlieferung der Anregungsenergie benötigt wird, muß natürlich kleiner sein als die Lebensdauer des angeregten Zustandes; letztere ist bekanntlich großen Schwankungen unterworfen und liegt zwischen 10^{-2} und 10^{-8} sec (5b).

Nur im Falle scharfer Resonanz würde die Zeitdauer der Resonanzübertragung groß sein, da in diesem Falle die Periode lang ist (4). Mit einem solchen Falle haben wir aber nicht zu rechnen, da die Reste *R* der Aminosäuregruppen *NH—CHR—CO* verschieden sind. In den weitaus meisten Fällen sind die Reste aliphatischer Natur; der Einfluß der Verschiedenheit auf die Lage der breiten Absorptionsbanden dürfte gering sein; eine größere Differenz ist nur bei den aromatische Gruppen enthaltenden Resten zu erwarten, doch stehen diese Gruppen niemals unmittelbar neben dem Kohlenstoffatom des *CHR*-Teiles der Aminosäuregruppe; sie befinden sich vielmehr in β-Stellung zu diesem und in γ-Stellung zur nächsten *C(OH)=C*-Gruppe, deren Anregung sie begünstigen. Die Nervenleitung ist hiernach ein Mechanismus, der an die Bildung der Keto-Enol- bzw. Laktam-Laktim-Isomerie geknüpft ist; sie gehört also in das Gebiet der chemischen Reaktionen. Dem entspricht, daß die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Erregung bei Erhöhung der Temperatur um 10° auf das 1,7fache steigt (25a); das ist ein Temperaturkoeffizient, wie er sich bei zahlreichen chemischen Reaktionen bei mittleren Temperaturen findet (26).

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Erregung im Nerven beträgt bei Warmblütern in markhaltigen Nerven 50—100 m (7a), bei markfreien 0,7—1,3 m pro sec (27). Das Fehlen des Markes bewirkt also eine erhebliche Erniedrigung der Geschwindigkeit.

Im Organismus wird die Erregung vom Nervenende zum Gehirn bzw. Rückenmark oder umgekehrt geleitet. Diese Leitungsbahn muß vor störenden Einflüssen von außen und innen geschützt werden. Die äußeren Störungen werden durch die Isolierschicht der Nervenscheide abgehalten; der feine, auf beweglicher Tautomerisation beruhende Mechanismus im Innern der Eiweißkette darf aber auch nicht dadurch gestört werden, daß die Tautomerisation durch die sogenannte „Wasserstoffbindung" zwischen benachbarten Eiweißketten erschwert oder unmöglich gemacht wird, da dies eine Blockierung der Nervenleitung zur Folge haben würde.

Solche Wasserstoffbindungen finden nach den röntgenographischen Untersuchungen von Brill (28) bei Polyamiden statt und dürften sich auch beim Gerüsteiweiß finden (1).

Die Theorie der „Wasserstoffbindung" wurde insbesondere von Pauling untersucht (29) und von Astbury (30), Wrinch (31), Huggins (32) auf Eiweißketten angewandt. Sie besagt, daß zwischen benachbarten Eiweißketten Nebenvalenzkräfte zwischen gegenüberliegenden *CO*- und *NH*-Gruppen bestehen, wie dies durch die gestrichelten Linien in den Formeln der Fig. 2a

für Eiweiß und Fig. 2b für das Polyamid aus Hexamethylendiamin und Korksäure zum Ausdruck kommt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden (1), daß zwischen den Polyamiden und dem Gerüsteiweiß einerseits und den lebenswichtigen Eiweißverbindungen anderseits ein wesentlicher Unterschied darin besteht, daß

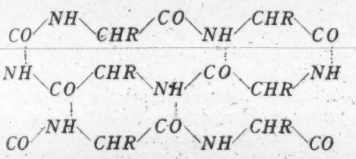


Fig. 2a. Wasserstoffbindung in globularem Eiweiß nach Huggins. Die Richtung der Aminosäurereste benachbarter Eiweißketten ist entgegengesetzt. Es ist auch die gleiche Richtung möglich; nur verschiebt sich dann die gegenseitige Lage der Wasserstoffbindungen (durch gestrichelte Linien gekennzeichnet).

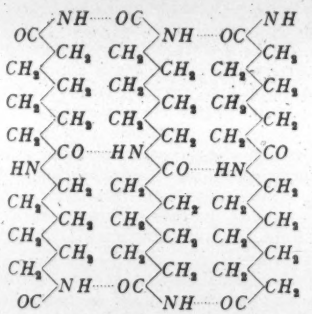


Fig. 2b. Wasserstoffbindung in dem Polyamid aus Hexamethylen und Korksäure, schematisch. (Nach Brill.)

die der *CO*-Gruppe benachbarte Kohlenstoffgruppe im ersten Fall nur Wasserstoffatome, im zweiten Fall ein Wasserstoffatom und den Substituenten *R* trägt, also einen mehr oder weniger großen Rest, der aus Gründen der sterischen Hinderung die *CO*-Gruppe weitgehend schützt und damit auch Störungen der Tautomerisationsvorgänge verhindert. Beim Gerüsteiweiß bildet das Glykokoll NH_2CH_2COOH den Hauptbestandteil der Aminosäuren, das bei den lebenswichtigen Eiweißverbindungen völlig zurücktritt (33).

Die Wasserstoffbindung gehört zu den zwischenmolekularen Kräften; ihre Wirkung ist daran geknüpft, daß die *CO*- und *NH*-Gruppen benachbarter Eiweißketten mindestens stellenweise einander so nahe kommen, daß noch ein Energieaustausch, ein Wandern der Wasserstoffatome stattfinden kann. Letzteres können nicht nur die Reste *R* der Gruppe *CHR*, sondern auch zwischen den Ketten eingebaute Gruppen sowie dazwischengeschaltete Wassermoleküle verhindern oder erschweren. Da die Energie der „Wasserstoffbindung" im allgemeinen von der Größe einiger kcal ist, kann sie schon durch Temperatursteigerungen weitgehend ausgeschaltet werden. Dagegen ist zu erwarten, daß bei fallenden Temperaturen die Wirkung der „Wasserstoffbindung" zunimmt und dann eine Blockierung der Nervenleitung eintritt.

Die Nervenleitung ist hiernach ein Sonderfall der durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellten Energiewanderung in organischen Molekülen oder Molekülkomplexen, die wie die Eiweißverbindungen Nichtleiter sind. Solche Energiewanderungen wurden von Emerson und Arnold sowie von Gaffron und Wohl beim Chlorophyll im Assimilationsprozeß (34), von Scheibe bei polymeren Farbstoffen (35), von Timoféeff-Ressovsky (36) und Jordan (37) bei Genmutationen beobachtet; sie wurden bei anorganischen Substanzen, insbesondere bei Phosphoren, von Riehl (38), Möglich und Schön (39) untersucht.

Der Mechanismus der Energieübertragung ist nach Riehl (38) dadurch gekennzeichnet, daß das Energiepaket strahlungslos von einem Atom zu einem entfernten unter Überspringung der dazwischenliegenden Atome gelangt.

Bei dem hier entwickelten Modell wird auch die Elektronendichte an den Bindungen der dazwischenliegenden Atome in Mitleidenschaft gezogen; sie stellt die Kopplung der Resonatoren dar, die die aufeinanderfolgenden Störstellen der „leitenden" Eiweißkette bilden.

Tomaschek hat schon 1928 (41) die Energieübertragung bei Phosphoren des Lenard-Typs durch Stöße zweiter Art gedeutet. Da Stöße zweiter Art nach Kallmann und London auf quantenmechanischer Resonanz beruhen (4), tritt die Resonanz als Deutung der Energiewanderung schon bei den älteren Arbeiten auf diesem Gebiete auf.

Dagegen läßt sich die von Riehl für die Kristallphosphore benutzte Theorie der Halbleiter hier nicht anwenden, da es sich bei den Eiweißketten um fadenförmige Einzelmoleküle handelt, in denen die Räume, in denen die *B*-Elektronen sich befinden, durch solche getrennt sind, die nur *A*-Elektronen enthalten, die zur Leitung nicht befähigt sind.

Von ganz besonderer Bedeutung für das vorliegende Problem sind die genannten Arbeiten zum Assimilationsprozeß. Die Kohlensäure benötigt zur Überführung in Stärke 4 Lichtquanten

pro Molekül; hierbei ist die Quantenausbeute nahezu theoretisch, obschon aus den Versuchen hervorgeht, daß diese 4 Lichtquanten auf einem Bereich von 2500 Chlorophyllmolekülen aufgenommen werden. Man muß also eine nahezu verlustlose Energiewanderung des Quantes zum adsorbierten Kohlensäuremolekül annehmen, die wohl nur durch Resonanz erfolgen kann. Genauere Vorstellungen über die Art dieser Energiewanderung sind hier jedoch nicht entwickelt worden.

Auf dem Gebiete der Energieleitung sind endlich noch die interessanten Arbeiten von Kaplan (42) sowie von Butenandt, Friedrich-Freksa, Hartwig und Scheibe (43) zu nennen, in denen Energieleitung ähnlich wie bei den polymeren Farbstoffen von Scheibe, in den geldrollenartig aneinandergelagerten Molekülen von Nukleinsäuren angenommen wird; diese bilden als Thymonukleinsäure den integrierenden Teil der Chromosome, als Ribonukleinsäure den des Tabakmosaikvirus. Die Ebenen der Purin- (und wohl auch der Pyrimidin-) Ringe sind wahrscheinlich senkrecht zur Längsachse des Moleküls gelagert; durch die Achse dieser Geldrolle pflanzt sich nach diesem Modell die Energie verlustlos fort. Die aus Nukleinsäuren und Eiweißverbindungen bestehenden Nukleoproteide finden sich in erster Linie in den Zellkernen; in den Neurofibrillen selbst sind sie bisher nicht gefunden worden.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, daß bei der Energiewanderung unter Umständen ein Teil der Anregungsenergie an adsorbierte Moleküle abgegeben wird, so daß diese Wanderung nicht mehr ganz ohne Verluste erfolgt. So deutet Tomaschek (41) die Oxydation von Aminosäuren durch Sauerstoff bei Gegenwart eines Zinksulfid-Kupfer-Phosphors, die Ellinger und Landsberger beobachtet haben (44). Möglicherweise sind solche Übertragungen von Anregungsenergie auf adsorbierte Peptidketten in den Neurofibrillen der Grund für die geringfügige Wärmeentwicklung und den Sauerstoffverbrauch, der bei der Leitung von Nervenimpulsen beobachtet wurde. Nach den bisherigen Untersuchungen sind die Effekte beim unverletzten normalen Nerven offenbar sehr klein (45). Das würde den Erwartungen entsprechen.

Wir wenden uns nunmehr der Besprechung der wichtigsten der bisher aufgestellten Modelle der Nervenleitung zu.

III. Die bisherigen Modelle der Nervenleitung

Die Nervenleitung hat als eine der markantesten Erscheinungen im Organismus seit den Zeiten des Arztes Galvani und des Physikers Volta die Aufmerksamkeit der Physiologen, Physiker und physikalischen Chemiker in gleichem Maße erregt. So hat Nernst 1899 die These aufgestellt (40), daß ein durch einen elektrischen Strom erzeugter Reiz auf Konzentrationsänderungen beruht, die durch den betreffenden Strom an der Grenze von Protoplasma und Zellsaft hervorgerufen werden. Nernst hat seine Theorie des elektrischen Reizes auf die Einwirkung des momentanen Stromes beschränkt; als weitere Einschränkung muß noch hinzugefügt werden, daß die elektrischen Reize normalerweise gegenüber denen optischer, akustischer, chemischer, thermischer und mechanischer Art zurücktreten. Während sich Nernst auf die Deutung des elektrischen Reizes beschränkte, hat Broemser (46) die Nervenleitung als Fortpflanzung einer Konzentrationsänderung in der Nervengrenzschicht aufgefaßt. Er konnte hierfür eine Differentialgleichung ansetzen, die mit der — übrigens auch für andere Vorgänge gültigen — Telegraphengleichung (47) identisch ist. Indes lieferte diese Gleichung unter Benutzung der bekannten Werte für die Reibung der Ionen eine zu geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei der Nervenleitung für Warmblüter. Broemser nimmt an, daß es sich bei der Nervenleitung „um elektrische Vorgänge ausschließlich im Elektrolyten handelt" (46). Nach den hier entwickelten Vorstellungen spielt die Konzentrationserhöhung der K^+-Ionen in der Nervenflüssigkeit gegenüber der Umgebung ebenfalls eine, wenn auch sekundäre Rolle, wie im Abschnitt II auseinandergesetzt wurde.

Weiter hat Heathcote, ein Schüler von Ostwald, hingewiesen „auf die mögliche Ähnlichkeit, die zwischen der Fortpflanzung der Aktivität längs eines durch Salpetersäure passivierten Eisendrahtes und der Fortpflanzung längs eines Nerven besteht (48). Bonhoeffer (49) und Beinert (49) haben vor kurzem auf diese Ähnlichkeit erneut aufmerksam gemacht. Lillie (50) hat auf Grund der Andeutungen von Heathcote ein vielzitiertes Modell der Nervenleitung entwickelt; er betrachtet ebenfalls einen Vorgang in der Grenzschicht als das Wesen der Nervenleitung. Indes erscheint es doch kaum möglich, aus dem Vergleich so heterogener Erscheinungen bindende Schlüsse zu ziehen; denn der Nerv ist kein in Salpetersäure getauchter Eisendraht und ein Vergleich des Mechanismus der beiden Vorgänge erscheint um so schwieriger, als das Problem der Passivität des Eisens leider immer noch nicht gelöst ist.

Viele Vorstellungen über Nervenleitung, insbesondere diejenigen, die durch das bekannte

Kabelmodell (25b) wiedergegeben werden, beruhen auf der Annahme, daß es sich dabei um einen Transport von Elektronen, um einen „Strom" handelt. Man könnte in dieser Auffassung dadurch bestärkt werden, daß ja beim Anlegen von nicht polarisierbaren Elektroden an gereizte Nerven das Auftreten von schwachen Strömen, „Aktionsströmen", beobachtet wird. Indes kann diese einfache Vorstellung nicht richtig sein. Damit z. B. durch die längsten Nerven ein Strom fließt, müßte an ihren Enden eine erhebliche Potentialdifferenz vorhanden sein, für deren Herstellung ein leistungsfähiges Organ am Nervenende oder im Gehirn bzw. Rückenmark existieren müßte. Nun sind zwar bekanntlich bei manchen Fischen, wie der Zitterroche, mächtige Organe vorhanden, die hohe Potentialdifferenzen liefern, aber bei den Nerven fehlen sie. Nach dem neuen Modell sind zwischen den Nervenenden im allgemeinen keine Potentialdifferenzen vorhanden. Im Nerven fließt kein Strom im üblichen Sinne, da die Energieübertragung ein Resonanzvorgang ist. Die Potentialdifferenz, die nach dem neuen Modell im Nerven zwischen der sich fortpflanzenden Erregungswelle und dem unerregten Teil auftreten muß, stimmt mit dem Beobachtungsergebnis völlig überein.

Die Nervenleitung gehört also in eine neue Klasse von Leitungserscheinungen: sie hat weder mit der Leitung freier Elektronen, noch mit den Wanderungserscheinungen in Elektrolyten etwas zu tun und ist auch nicht oder zum mindesten nicht in erster Linie ein Oberflächengrenzproblem; sie ist vielmehr ein Sonderfall der durch zahlreiche Untersuchungen sichergestellten Energiewanderung in organischen Molekülen oder Molekülkomplexen. Ihr Mechanismus besteht im wesentlichen in der gerichteten Übertragung der Energie durch mittels Resonanz gekoppelte Enolgruppen beschränkter Lebensdauer und bestimmter Art.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse und weitere Anwendungsmöglichkeiten; der Schlaf.

In der vorliegenden Mitteilung wurde die in den ersten drei Arbeiten dieser Reihe entwickelte Methode, das Valenzproblem bei ungesättigten organischen Verbindungen mit Hilfe möglichst einfacher leicht rechenbarer Modelle auf Grund der „Freiheit" und Wechselwirkung der *B*-Elektronen zu lösen, weiter fortgesetzt. Die Frage der Nervenleitung wurde als Eiweißproblem erkannt und es gelang, auf Grund der Wechselwirkung, die durch die „Regel" wiedergegeben wird, ein bis ins Einzelne gehendes Bild der Nervenleitung zu entwerfen, das durch zahlreiche Tatsachen gestützt wird.

Die Nervenleitung gehört hiernach in das Gebiet der Energiewanderung in Nichtleitern und ist ein Vorgang, der auf Resonanz von Enolgruppen gleicher Art beruht. Mit Hilfe dieses Modells finden die folgenden fundamentalen Tatsachen der Nervenleitung eine einfache Deutung:

1. Der Nervenleitung wohnt ein Richtungssinn inne.
2. Die Erregungsenergie kann über weite Strecken fortgeleitet werden, ohne nennenswert an Intensität abzunehmen.
3. Im Nerven können nicht gleichzeitig von beiden Enden aus Reize übertragen werden, weil bei dieser Anordnung Sperrschichten auftreten.
4. Der Temperaturkoeffizient der Leitungsgeschwindigkeit ist der einer chemischen Reaktion, weil in die Leitung der Enolisationsvorgang eingeht.

Es konnten weitere Aussagen über die Länge der Eiweißketten in den Neurofibrillen, über die Möglichkeit geringfügiger Verluste der Erregungsenergie bei der Leitung und über die der Blockierung der Nervenleitung durch „Wasserstoffbindung" gemacht werden, die den Ausgangspunkt neuer Untersuchungen bilden werden. Insbesondere liegt die Blockierung der Leitung im Nerv wie im Gehirn, sei es durch „Wasserstoffbindung" unter normalen Lebensbedingungen, sei es durch künstliche Beeinflussung der verschiedensten Art wie Hypnotika und Narkotika, offenbar dem Schlaf zugrunde.

Man wird billigerweise nicht verlangen, daß in dem Rahmen einer einzigen Untersuchung die unendliche Fülle von Material erfaßt wird, das die Physiologen in mühevoller Arbeit von Jahrzehnten auf dem Gebiete der Nervenleitung zusammengetragen haben. Man wird zufrieden sein, wenn es gelungen ist, ein Modell aufzustellen, das offensichtlich an den Kern des Problems herankommt, das viele Tatsachen von einem ganz neuen, einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten gestattet und Anregungen zu neuen experimentellen Untersuchungen liefert.

Es ist sicher richtig, daß die Nervenleitung nicht lediglich ein Leitungsvorgang ist, sondern daß auch die Umwandlung des Reizes in die sich fortpflanzende Erregung einen wesentlichen Teil der Erscheinung bildet. Aber bei der Kompliziertheit des Problems wird man nur schrittweise vorgehen können und darf nach den zahlreichen Beweisen für die Brauchbarkeit der angewandten Methoden erwarten, daß die noch vorhandenen Lücken durch weitere Untersuchungen auf diesem Wege geschlossen werden.

Durch Zurückführung der Nervenleitung auf Energiewanderung in Nichtleitern ist dieses scheinbar rein physiologische Thema ein eminent physikalisches geworden. Die Energiewanderung ist für zahlreiche physikalische Prozesse wie die Leuchterscheinungen bei Phosphoren von grundlegender Bedeutung. In unserem Falle ist ihr Mechanismus wohl zum ersten Male bis in die kleinsten Einzelheiten modellmäßig dargestellt worden, und es ist wohl kein Zweifel, daß sich dies auch bei der Deutung anderer Arten von Energiewanderung wie insbesondere beim Assimilationsprozeß als fruchtbringend erweisen wird.

Literaturverzeichnis

1) O. Schmidt, Naturwiss. **30**, 644, 1942.
2) O. Schmidt, Physik. Zeitschr.: a) **42**, 36, 1941; b) **42**, 307, 1941; c) **43**, 73, 1942; d) **43**, 76ff., 1942; e) **42**, 318, 1941; f) Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 65, 1935.
3) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien: a) II, S. 702, Braunschweig 1939; b) I, S. 275, Braunschweig 1931.
4) H. Kallmann und F. London, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **2**, 220, 1929.
5) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1938: a) I, S. 360; b) I, S. 213.
6) Landois-Rosemann, Lehrbuch der Physiologie, Berlin und Wien 1942, 22. Aufl., S. 529.
7) a) A. V. Hill, Chemical wave transmission in nerve, Cambridge 1932; b) Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Berlin 1929; c) Landois-Rosemann, l. c., § 188.
8) E. Pflüger, Pflügers Arch. f. Physiol. **10**, 343, 470, 1875; **112**, 1, 1906.
9) M. Verworn, Die Biogenhypothese, Jena 1903.
10) A. Bethe, Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems, Leipzig 1903, S. 248 bis 321.
11) E. Abderhalden, Lehrbuch der Physiologie: a) Bd. IV, S. 110, Berlin und Wien 1927; b) ebenda, S. 126.
12) W. J. Schmidt: a) Zeitschr. f. Mikrosk. **54**, 159, 1937; vgl. auch A. Frey-Wyssling, Protoplasma Monogr. **15**, 267ff., 1938; b) Nova Acta Leopoldina, N. F. **7**, Nr. 45, S. 9, 1939.
13) A. Kossel und F. Weiß, Zeitschr. f. physiol. Chem. **68**, 165, 1910, und frühere Arbeiten.
14) D. Dakin, Journ. Biol. Chem. **13**, 357, 1912.
15) K. Freudenberg, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 858.
16) M. Bergmann und L. Zervas, Zeitschr. f. physiol. Chem. **244**, 11, 1934.
17) A. McKenzie, Ergebn. d. Enzymforschung V, S. 49, 1936.
18) Tabulae biologicae VI, S. 292ff., 1937.
19) R. E. Liesegang, Medizinische Kolloidlehre, Dresden 1932–34, S. 729.
20) H. Staudinger, Die hochmolekularen Stoffe. Berlin 1932.
21) K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930; O. Krattky und H. Mark, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **1**, 255, 1938; H. Mark und H. Philipp, Naturwiss. **25**, 119, 1937.
22) M. Bergmann und C. Niemann, Journ. Biolog. Chem. **118**, 301, 1937.
23) W. M. Stanley, in: R. Doerr und C. Hallauer, Handbuch d. Virusforschung I, S. 536, Wien 1938.
24) Strukturbericht VI, S. 265, 1941.
25) A. V. Hill, l. c.: a) S. 19; b) S. 17.
26) F. W. Küster und A. Thiel, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie, Heidelberg 1913, S. 473.
27) Landois-Rosemann, l. c., S. 528.
28) R. Brill, Naturwiss. **29**, 220, 1941.
29) L. Pauling, Nature of the chemical bond, Kap. IX, 1939.
30) W. T. Astbury, Trans. Farad. Soc. **29**, 193, 1933; Kolloid-Zeitschr. **69**, 340, 1934.
31) D. M. Wrinch, vgl. die Zusammenstellung in: Strukturbericht VI, S. 261ff., 1941.
32) M. L. Huggins, Journ. Chem. Phys. **8**, 598, 1940.
33) E. Lehnartz, Chemische Physiologie, Berlin 1938, S. 80.
34) Emerson und Arnold, Journ. gen. Physiol. **16**, 191, 1932; H. Gaffron und K. Wohl, Naturwiss. **24**, 81, 103, 1936.
35) G. Scheibe, Naturwiss. **25**, 795, 1937; Zeitschrift f. physik. Chem. (B) **37**, 209, 1937.
36) N. W. Timoféeff-Ressovsky, Nova Acta Leopoldina **9**, 209, 1940, und an vielen anderen Stellen.
37) P. Jordan, Radiologica **1**, 21, 1937; **2**, 16, 1938; **3**, 157, 1938.
38) N. Riehl, Naturwiss. **28**, 601, 1940; N. Riehl, N. W. Timoféeff-Ressovsky und K. Zimmer, Naturwiss. **29**, 166, 625, 1941.
39) F. Möglich und M. Schön, Naturwiss. **26**, 199, 1938.
40) W. Nernst, Pflügers Arch. f. Physiol. **122**, 275, 1908, insbesondere S. 312.
41) R. Tomaschek, Sitzungsber. d. Ges. z. Förd. d. Naturwiss. Marburg **63**, 119, 1928.
42) R. Kaplan, Naturwiss. **28**, 79, 1940.
43) A. Butenandt, H. Friedrich-Freksa, St. Hartwig und G. Scheibe, H.S. Zeitschr. f. physiol. Chem. **274**, 276, 1942.
44) Ph. Ellinger und M. Landsberger, Zeitschrift f. physik. Chem. **123**, 249, 1922.
45) Handb. d. normalen u. pathologischen Physiologie. Berlin 1929, Bd. **9**, 604ff.
46) Ph. Broemser, Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. 9, S. 241ff., 1929.
47) Ph. Frank und R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen, Braunschweig 1930, I, S. 469.
48) H. L. Heathcote, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 373, 1901.
49) K. F. Bonhoeffer, Zeitschr. f. Elektrochem. **47**, 147, 1941; K. F. Bonhoeffer und H. Beinert, Zeitschr. f. Elektrochem. **47**, 441, 536, 1941.
50) R. S. Lillie, Protoplasmatic action and nervous action, Chicago, University Press, 1923.

Heidelberg, im Januar 1943.

(Eingegangen 1. Februar 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$.

Der Wert der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\,40^{min}$—$10^h\,46^{min}$ und

$f_2 = 440 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\,46^{min}$—$10^h\,49^{min}$.

1943	δ	1943	δ
Febr. 1	+ 3	Febr. 16	+ 14
2	+ 12	17	+ 5
3	+ 2	18	+ 8
4	+ 7	19	+ 2
5	+ 2	20	+ 7
6	+ 4	21	—
7	—	22	+ 3
8	+ 5	23	+ 4
9	+ 3	24	+ 7
10	+ 4	25	+ 6
11	0	26	+ 9
12	+ 7	27	+ 4
13	+ 8	28	—
14	—		
15	+ 8		

Berlin-Charlottenburg, den 5. März 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

Zuschriften

Physikalische Bemerkungen zur Frage der Veränderlichkeit der Naturgesetze*)

Von H. Hermann

Der Gegenstand ist der Physik seit einem Menschenalter nicht fremd. Er bildet den Inhalt eines Vortrags von Henri Poincaré[1]).

Der erste Fall, in welchem ihm nachgegangen wurde, war der Eindruck, nach dem Gang der Ergebnisse ihrer Messung könnte die Lichtgeschwindigkeit schon innerhalb der kurzen Geschichte der klassischen Physik kleiner geworden sein[2]). Da unser Zeitmaß auf Gravitation und Beharrungsvermögen im System Sonne-Erde beruht[3]), die Lichtgeschwindigkeit aber das radizierte Verhältnis der in jeder Masse konzentrierten Energie zur zugehörigen Masse ist, würde dies bedeuten, daß die Massen, gemessen durch ihre Wechselwirkungen, keinen festen, sondern abnehmenden Energiegehalt besäßen. Der Eindruck hielt näherer Kritik bisher nicht stand[4]).

Ein zweiter Fall ließe sich zur Zeit folgendermaßen konstruieren.

Nach den stellardynamischen Untersuchungen von J. H. Jeans[5]) haben die Fixsterne seit 10^{13} Jahren Gravitationswirkungen untereinander ausgeübt. Nach der Friedmann-Lemaîtreschen Theorie der Expansion der sichtbaren Gestirnswelt[6]) ist das aber nicht denkbar; noch weniger nach der Milneschen Theorie[7]). Vor höchstens 10^{11} Jahren nach der ersteren oder $2 \cdot 10^9$ Jahren nach der letzteren scheint die gesamte sichtbare Gestirnswelt aus einer einzigen Gasmasse hervorgegangen zu sein[8]). Da Jeans demgegenüber an seinem Ergebnis festgehalten hat[9]), ergibt sich die Frage, ob die Unstimmigkeit auf ein einst höheres Maß der dynamischen Wechselwirkungen, gemessen am Expansionszeitmaß, hinweist.

Die Astronomie ist jedoch nicht in diesem Sinn auf den Fall eingegangen, sondern betrachtet die Jeansschen Unterlagen als anfechtbar[10]).

*) Vgl. Zs. d. d. geol. Ges. **93**, 228, 1941; **94**, 183, 1942 (frdl. Hinw. d. Prof. Frhr. v. Huene).

1) Der Vortrag ist in H. Poincarés Œuvres nicht aufgenommen, jedoch in deutscher Wiedergabe zugänglich: Letzte Gedanken von H. Poincaré, Leipzig 1913, S. 3.

2) O. Wilson, The velocity of Light. Nature (London) **130**, 25, 1932. R. Tomaschek, Die Physik i. r. Ber. **4**, 48, 1936. A. Hüttel, siehe Fußnote 4.

3) A. v. Brunn, Der empirische Zeitbegriff. Erg. exakt. Naturwiss. **4**, 70, 1925.

4) R. J. Kennedy, Nature (London) **130**, 277, 1932; Pease und Pearson, Yearbook Carnegie Inst. Wash. Nr. 30—33, 1932; A. Hüttel, Ann. d. Physik (5) **37**, 365, 1940.

5) J. H. Jeans, Astronomy and Cosmogony, 2. ed. Cambridge 1929, chap. XII; die Ergebnisse auch in The wider aspect of Cosmogony, Nature (London) **121**, 466, 1928; Auszug in Unsere Welt **20**, 193, 1928, zum Teil schon im ersten Beitrag der Seeliger-Festschrift (Probleme der Astronomie, 1924).

6) Siehe z. B. Wirtz, Bau des Kosmos. Handwörterbuch d. Naturwiss., 2. Aufl., **5**, 1078, 1932.

7) Zeitschr. f. Astroph. **6**, 9, 1932. Die Zahl ist als Beobachtungsergebnis bezeichnet; ihre Berechnung aus den Radialgeschwindigkeiten ist aber Theorie.

8) v. Weizsäcker, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. (3) **20**, 3, 1936; H. Kienle, Vortrag im Deutschen Museum, V. B. Beilage, 23. Februar 1941.

9) The Age of the Universe. Nature (London) **136**, 432, 1935.

10) V. Ambarzumian (Leningrad), Double Stars and the Cosmogonic Time Scale. Nature (London) **137**, 537, 1936; B. Strömgren, Erg. exakt. Naturwiss. **18**, 466, 1937; K. Himpel, Erdgeschichte und Kosmogonie, Leipzig 1940, S. 69.

Tübingen, Keplerstr. 5.

(Eingegangen 14. September 1942)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

R. Feldtkeller, Einführung in die Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik. Gr. 8°. IX und 169 Seiten. Mit 95 Abbildungen. 2. Aufl. Leipzig 1942. Verlag S. Hirzel. Geb. RM. 10.—.

Der Band 3 der Reihe „Physik und Technik der Gegenwart" erscheint in zweiter Auflage. Er hat an Lesbarkeit für den Physiker, für den die Nachrichtentechnik im allgemeinen ein Randgebiet ist, gewonnen dadurch, daß bei vielen Kapiteln Beispiele angeführt sind. Im großen ist die Aufteilung der ersten Auflage beibehalten, doch sind einige Fragen, z. B. bei den symmetrischen Vierpolen, mehr auf die unmittelbare Anwendbarkeit zugeschnitten. Am Schluß sind diesmal ein Schrifttumsverzeichnis und eine brauchbare Funktionstafel angefügt. Ein Nachteil gegenüber der ersten Auflage scheint die nicht durchgehende Bezifferung der Formeln zu sein. Lange

G. Mahler, Physikalische Aufgabensammlung. Neu bearbeitet von K. Mahler. 6. Aufl. Sammlung Göschen, Bd. 243. 8°, 128 Seiten. Berlin 1942. Walter de Gruyter & Co. Geb. RM. 1,62.

Das Bändchen enthält 660 Aufgaben nebst ihren Ergebnissen. Die vielseitig und mit Sachkenntnis ausgewählten Aufgaben berühren alle Gebiete der Physik einschließlich der neueren wie Atomphysik und Flugphysik sowie gewisse technische Anwendungen. Ihre Bewältigung durch den Schüler setzt in vielen Fällen einen Stand des Physikunterrichts voraus, der in den heutigen Schulgattungen kaum überall erreicht werden dürfte. Da die Durchrechnung von Aufgaben das Verstehen der physikalischen Gesetze fördert und unter Beweis stellt, dürfte die Benutzung des Buches nicht nur dem Lehrer die Arbeit erleichtern, sondern auch manchem Physikstudenten nützlich sein.
W. Möbius

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Friedrich Körber. Band 22. Gr.-A 4 und 265 Seiten. Düsseldorf 1940. Verlag Stahleisen m. b. H.

Auch dieser Band enthält verschiedene für den Physiker wertvolle Aufsätze. Es seien genannt:

Abhandlung 392: Franz Wever und Karl Mathieu teilen Messungen der Austenitumwandlung von Manganstählen mit Hilfe einer magnetischen Waage mit. Abh. 395: Friedrich Körber und Anton Eichinger entwickeln unter Berücksichtigung der Eigenschaften von Einkristallen die für die Berechnung des Kraftbedarfs bei verschiedenen technischen Formgebungsverfahren notwendigen Grundlagen der bildsamen Verformung und erläutern sie an zwei technischen Beispielen. Abh. 396: Walter Luyken und Helmut Kirchberg teilen Ergebnisse bei der magnetisierenden Röstung karbonatischer Eisenerze mit. Abh. 402: Anton Pomp und Max Hempel machen unter anderem Angaben über die für Gußeisen charakteristische Dämpfungsfähigkeit. Abh. 403: Georg Haupt gibt einen Überblick über Geräte und Verfahren zur akustischen Messung des Elastizitätsmoduls und berichtet über eigene Versuche sowie Messungen mit dem Thyssen-Elastometer. Abh. 404: Helmut Neerfeld teilt einige Hilfsmittel für die Auswertung von Röntgenrückstrahlaufnahmen mit. Abh. 406: Heinrich Lange untersucht den Austenitzerfall von Kohlenstoffstählen mit Hilfe der von ihm entwickelten magnetischen Waage.
Wilhelm Hofmann

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Oswald Kubaschewski für physikalische Chemie, an der Montanistischen Hochschule Leoben Dr. Alois Koch für Mathematik und Darstellende Geometrie.

Ernannt: Der planmäßige ao. Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Hans-Wolfgang Kohlschütter zum o. Professor für anorganische und analytische Chemie ebenda, der Dozent für Physik an der Universität München Dr. Hermann Auer zum außerplanmäßigen Professor ebenda, der außerordentliche Professor für Mathematik an der Deutschen Karls-Universität in Prag Dr. Hans Rohrbach zum o. Professor an der gleichen Hochschule.

Gestorben: Der frühere Schriftleiter der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Professor Dr. Robert Stelzner in Berlin-Halensee, der Professor für Chemie, insbesondere Biochemie, am Staatlichen Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. Dr. Ernst Maschmann, der frühere o. Professor für Chemie und beschreibende Naturwissenschaften an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Dillingen Dr. Paul Zenetti, der ao. Professor für biologische Chemie an der Universität Turin Dr. Francesco Paolo Mazza.

Angebote

Stelle zur Entlastung des Betriebsführers
tüchtigen Chemiker
ein. Angebote unter S 645 an Ala Anzeigen-Gesellschaft, Dresden A 1, Prager Straße 6

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany.